

Sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

## Télécom Bretagne

En habilitation conjointe avec l'Université de Bretagne-Sud

École Doctorale – SICMA

---

### Fabrication d'éléments optiques diffractifs par microstructuration de matériaux polymères

---

### Thèse de Doctorat

Mention : Sciences pour l'Ingénieur

Présentée par **Aurélie CHAN YONG**

Département : Optique

Laboratoire : FOTON (UMR CNRS 6082)

Directrice de thèse : Christiane CARRÉ

Soutenue le 18 janvier 2013

#### Jury :

M. Jean-Louis DE BOUGRENET DE LA TOCNAYE, Professeur, Télécom Bretagne (Président)

Mme Christiane CARRÉ, Chercheur CNRS, FOTON – UMR CNRS 6082 (Directrice de thèse)

M. Kevin HEGGARTY, Professeur, Télécom Bretagne (Encadrant de thèse)

Mme Bénédicte MAILHOT-JENSEN, Professeur, Université d'Auvergne (Rapporteur)

M. Pierre AMBS, Professeur, Université de Haute-Alsace – MIPS (Rapporteur)

M. Guillaume VIGNAUD, Maître de conférences, Université de Bretagne-Sud – LIMATB (Examineur)

M. Valéry PETITON, Ingénieur de Recherche, Hologram Industries (Examineur)





*À mes parents,*

*mes sœurs,*

*mon amour*

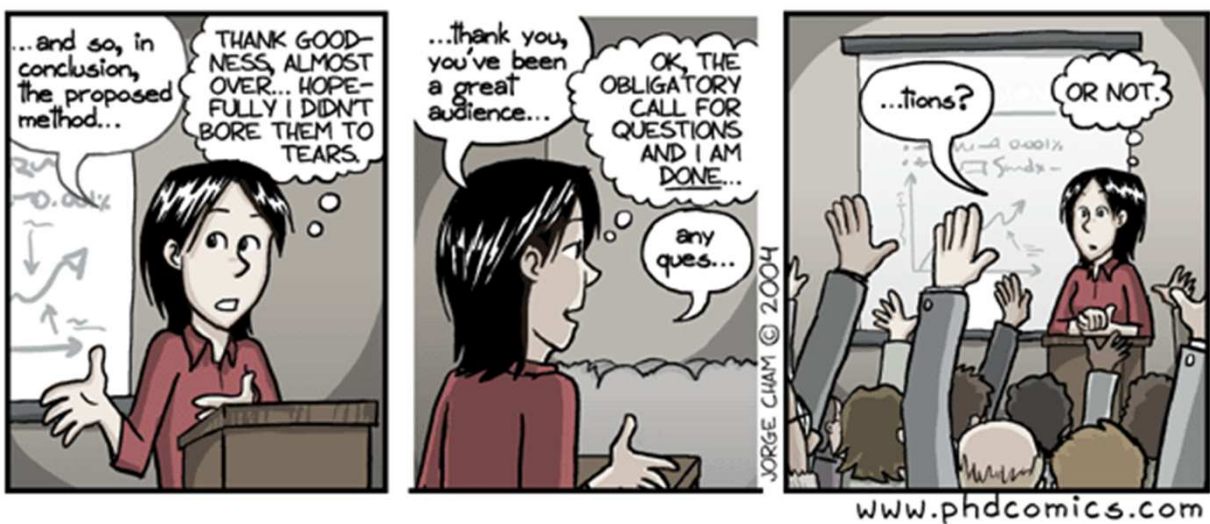


"ALL GREAT DISCOVERIES ARE MADE BY MISTAKE"

MURPHY'S LAW

"Errare humanum est, perseverare diabolicum"

Aurelius Augustinus







# Avant tout développement scientifique

## Au Chef du Département Optique

Jean-Louis  
de BOUGRENET  
de la TOCNAYE

Pour m'avoir permis  
d'effectuer ma thèse au  
sein de son Département

## Aux Directeurs de FOTON

Jean-Claude SIMON  
et Pascal BESNARD

Pour m'avoir accueillie  
au sein de leur laboratoire  
et permis de participer  
aux conseils de labo et  
à la Journée des Doctorants

## À ma directrice de thèse

Christiane CARRÉ

Pour son accueil,  
son écoute, ses conseils  
et ses directives pour  
mener à bien cette thèse  
et pour la confiance  
qu'elle m'a accordée

## À mon encadrant de thèse

Kevin HEGGARTY

Pour m'avoir bien  
guidée, avec méthode,  
dans les travaux à  
mener, tout en me  
laissant une grande  
part d'autonomie

## Aux membres du jury

Bénédicte MAILHOT,  
Pierre AMBS,  
Guillaume VIGNAUD  
et Valéry PETITON

Pour leurs remarques  
constructives et leurs questions  
pertinentes qui permettent  
d'orienter les travaux de la thèse  
vers de nouvelles perspectives

## Aux secrétaires

Jennifer ROMER,  
Anne-Catherine CARIOU  
et Réjane ÉTESSE

Pour avoir administré le bon  
déroulement de cette thèse dans  
d'agréables conditions, pour leur  
accueil et leur bonne humeur

## Au personnel et aux associés du Département Optique

Jean-Pierre CLÈRE,  
Emmanuel DANIEL,  
Bernard DELLA,  
Laurent DUPONT,  
Bruno FRACASSO,  
Michel GADONNA,  
Philippe GRAVEY,  
Philippe GROSSO,  
Isabelle HARDY,  
Tatiana LOUKINA,  
Frédéric LUCARZ,  
Michel MORVAN,  
Marie-Laure MOULINARD,  
Margita PROSVICOVA,  
Maïna SINOU  
et Daniel STOENESCU

Pour leur aide et leur disponibilité  
(ainsi que leur humour !!!)  
qui contribuent fortement au bon  
fonctionnement du Département

Plus particulièrement à  
Denis BATTAREL  
et Bruno VINOUE

Pour m'avoir formée au travail en salle  
blanche pour la fabrication d'EODs

Ainsi qu'à Nicole WOLFFER  
Pour son support indispensable  
lors de l'utilisation des lasers

## Aux personnes du LIMATB

Françoise  
PÉRESSE  
et Guillaume  
VIGNAUD

Pour leur  
précieuse aide  
lors de la  
caractérisation  
des échantillons

## Aux personnes du LPIM

Ahmad IBRAHIM,  
Christian LEY  
et Xavier ALLONAS

Pour le travail effectué  
ensemble et le partage  
des connaissances  
dans un domaine  
d'intérêt commun  
qu'est l'holographie

## Aux personnes de l'IPCMS

Alain FORT,  
Loïc MAGER,  
Honora  
DORKENOO  
et Icham

Pour leur accueil  
dans leur laboratoire  
ainsi que leurs  
bons conseils

## Au personnel de Télécom Bretagne

Cendrine LE LOCAT, Viviane  
GUILLERM, Fabienne GUYADER,  
Patrick BOUILLAND, Valérie  
LE GOFF, Yannick MARINETTE,  
les Dames du RAK &  
les Messieurs, Guy CHUITON...

Sans qui mon séjour  
dans l'école ne se serait pas  
aussi bien déroulé

# sur cette expérience inoubliable, un grand MERCI...

## Aux stagiaires et élèves de projet

Laure CHARTON,  
Julie TOURNET,  
Matthieu LAROCHE,  
Rémy JOSEPH,  
Wooi Meng CHIN,  
Roxana CRISAN,  
William GALVEZ,  
Luis SALAZAR,  
Adrien THOB,  
Simon FERRÉ,  
Édouard GIARD,  
Gaëlle LE PORT,  
Pierre-Louis LE TEXIER,  
Jérôme GUÉGAN,  
et Julien SALON

Pour leur contribution aux travaux de thèse dont les résultats ont été mis à profit

## À mes rencontres "brestoises"

Jean-Pierre & Françoise,  
Suellen, Luiz & Patri,  
Patrig, Amina, Dalal,  
Hervé & Vola, Jeannine,  
Heri & Elisoa, Joran,  
Jonathan...

Pour m'avoir fait découvrir Brest et y passer d'agréables moments

## À mes amis

Sandrine, Sylviane,  
Carinou, Vanessa, Grèg',  
PriProo, Maèv', Rachou,  
les Flo, Jentyfer,  
les Filles de la 4 & Co',  
Jacqueline, Émilie,  
Susana & Franck,  
Rémi & Mickaëlla,  
Claire & Micka,  
Amandine, Camille...

D'avoir été présents,  
de près ou de loin,  
afin de m'accompagner  
durant ces 3 années

## Aux anciens, actuels et nouveaux élèves, stagiaires, thésards et post-doctorants de Télécom Bretagne

Hani	Kedar	Vinicius	Pascaline
Lida	Mervin	Ho Bou	Soraya
Hélène	Nolwenn	Corinne	Christine
Hi Hai	Nicolas	Aladin	Yulia
Damien	Bogdan	Suman	Junyi
Ion	Charbel	Ammar	Rabiaa
Rabie	Hyunseuk	Khodor	
Omid	Émile	Walid	Ghayath
	Barbara	les Juan	Émilie

Pour les soirées internationales, les découvertes culinaires, les pauses gâteaux, les discussions, le réconfort, les moments sportifs et musicaux, les rigolades, les potins, l'entraide et les instants de folie

## À ceux qui m'ont donné l'envie de faire une thèse

Hugues, Vivian, Anne, Seydoux,  
Guillaume, Véro, Anne-Pi, Gabi,  
Gen, Jeanne, André, Jean-Yves  
FERRANDIS, Graziella DURAND,  
Yaël ISRAELI, Bénédicte  
MAILHOT et Tigran GALSTIAN

Pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et donné la chance de poursuivre dans cette voie

## À mes contacts Facebook

Pour m'avoir connectée au monde extérieur, tenue au courant des actualités et distraite quand j'en avais besoin !!!

## À ma famille

Pek & Lone,  
Vava et Mar'

Cousines, cousins,  
oncles et tantes

Pour leur immense soutien et pour avoir toujours cru en moi dans toutes mes démarches

## À ceux qui ont été présents aux moments critiques

Philippe KEERLE,  
Jean-Marc SIMON  
et Lionel PINAULT

Pour m'avoir aidée à surmonter les difficultés et sans qui je ne serais pas arrivée jusque-là

## À ceux qui restent à jamais dans nos mémoires...





## Résumé

Les éléments optiques diffractifs (EODs) sont des composants largement utilisés pour la mise en forme de faisceaux laser et le stockage d'information. L'objectif de cette étude est la fabrication d'EODs, qui soient performants et répondent aux besoins actuels des industriels, selon un procédé simple à mettre en œuvre, reproductible et pour un coût raisonnable. Une première approche porte sur l'enregistrement holographique de réseaux dans des matériaux photopolymérisables où le système photo-amorceur est un système à trois composants. Ce dernier étant plus performant d'un point de vue photochimique (vitesse et taux de polymérisation élevés), l'optimisation de ces matériaux conduit à des rendements de diffraction corrigés dans l'ordre 1 supérieurs à 90%. La seconde approche correspond à la fabrication d'EODs dans un matériau sol-gel hybride de la famille des ORMOCER<sup>®</sup>s, qui est plus performant (transparence, stabilités thermique, chimique et mécanique) que la photorésine initialement mise en œuvre. L'élément final est créé par moulage à partir d'un EOD en photorésine obtenu par photolithographie à écriture directe parallèle à 436 nm. Ce procédé a été mis en place, optimisé et validé grâce à de nombreuses caractérisations structurelles et fonctionnelles, ce qui conduit à une nouvelle génération d'EODs présentant des efficacités de diffraction à l'ordre 0 inférieures à 1%. Ainsi, cette méthode de fabrication a pu être utilisée pour fabriquer des composants en petites séries ou pour le prototypage, sur des substrats de tailles et de matériaux différents (silicium, verre, silice, céramique et plastique), afin d'étendre le champ d'applications des EODs.

**Mots-clés :** *éléments optiques diffractifs (EODs), holographie, matériaux photopolymérisables, ORMOCER<sup>®</sup>, photorésine, photolithographie*

## Abstract

Diffractive optical elements (DOEs) are components widely used for laser beam shaping and data storage. The aim of this study is the fabrication of efficient DOEs, which correspond to current industrial needs, by a simple, reproducible and low-cost process. A first approach investigated addresses holographic recording of gratings in photopolymerisable materials with a three-components photo-initiator system. These systems are photochemically more efficient (high polymerisation speed and rate), corrected first-order diffraction efficiencies higher than 90% are obtained after optimisation of the materials. The second approach centres on DOE fabrication in a sol-gel hybrid material from the ORMOCER<sup>®</sup>s family. This new material is shown to be more efficient (transparency, thermal, chemical and mechanical stabilities) than photoresist, microstructured initially material. The final DOE is created by moulding from a photoresist prototype, which is obtained by parallel direct-write photolithography at 436 nm. This process is developed, optimised and validated by several structural and functional characterisations, to obtain zero-order diffraction efficiencies lower than 1%. This fabrication method is used to realise prototypes and small series DOEs on substrates of different sizes and materials (silicon, glass, silica, ceramic and plastic) to extend their application field.

**Keywords :** *diffractive optical elements (DOEs), holography, photopolymerisable materials, ORMOCER<sup>®</sup>, photoresist, photolithography*



# Liste des abbréviations

<b>ADS</b>	Advanced Design System
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>CCD</b>	Charge-Coupled Device
<b>CIHABI</b>	2,2'-Bis(2-Chlorophényl)-4,4',5,5'-tétraphényl-1,2'-biimidazole
<b>DI</b>	Désionisée
<b>DMD</b>	Digital Micromirror Device
<b>DNQ</b>	Diazonaphthoquinone
<b>DRAM</b>	Dynamic Random-Access Memory
<b>EDB</b>	Éthyl 4-(Diméthylamino)Benzoate
<b>EMP</b>	Pyrrrométhène
<b>ENSSAT</b>	École Nationale Supérieure des Sciences Appliquées et de Technologie
<b>ENST</b>	École Nationale Supérieure des Télécommunications
<b>EOD</b>	Élément Optique Diffractif
<b>EOH</b>	Élément Optique Holographique
<b>EOR</b>	Élément Optique Réfractif
<b>EOSMOC</b>	European Optical Society Manufacturing of Optical Components
<b>EUV</b>	Extrême ultra-violet
<b>FOTON</b>	Fonctions Optiques pour les Technologies de l'informatiON
<b>GRIN</b>	Élément à gradient d'indice
<b>HSO</b>	Hologramme Synthétisé par Ordinateur
<b>ITRS</b>	International Technology Roadmap for Semiconductors
<b>I250</b>	Irgacure 250
<b>LCD</b>	Liquid Crystal Display
<b>LIMATB</b>	Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne
<b>LPIM</b>	Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires
<b>MEMO</b>	3-(Triméthoxysilyl)propylméthacrylate
<b>NA</b>	Numerical Aperture
<b>NIL</b>	NanoImprint Lithography
<b>NIR</b>	Near Infrared
<b>NPG</b>	N-Phénylglycine
<b>ORMOCER</b>	ORganically MOdified CERamic
<b>PDLC</b>	Polymer Dispersed Liquid Crystal
<b>PDMS</b>	Polydiméthylsiloxane
<b>PETA</b>	Pentaerythritol Triacrylate
<b>PFOTS</b>	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-trichlorosilane
<b>P2P</b>	Polymérisation à 2 Photons
<b>RB</b>	Rose Bengale
<b>RIE</b>	Reactive-Ion Etching

<b>RT-FTIR</b>	Real-Time Fourier Transformed InfraRed
<b>SCALPEL</b>	SCattering with Angular Limitation Projection Electron-beam Lithography
<b>SFH<sup>+</sup></b>	Safranine O
<b>SLM</b>	Spatial Light Modulator
<b>TI</b>	Texas Instruments
<b>UBS</b>	Université de Bretagne-Sud
<b>UMR</b>	Unité Mixte de Recherche
<b>3D</b>	3-Dimensional





# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>23</b>
<b>1 Introduction sur les éléments diffractants</b>	<b>27</b>
Introduction . . . . .	29
I Les éléments optiques diffractifs (EODs) . . . . .	29
I.1 De l'optique réfractive à l'optique diffractive . . . . .	29
I.2 Description . . . . .	31
I.3 Rôles et applications . . . . .	32
I.3.1 Conception . . . . .	33
I.3.2 Algorithme d'itération . . . . .	34
I.3.3 Réalisation . . . . .	34
I.4 Types d'EODs . . . . .	35
I.5 Efficacités des EODs . . . . .	36
II Les matériaux pour l'optique . . . . .	37
II.1 Les matériaux "durs" . . . . .	38
II.2 Les matériaux "soft" : les polymères . . . . .	39
II.3 Les matériaux sol-gel hybrides . . . . .	41
II.4 Les matériaux pour l'enregistrement holographique . . . . .	43
III Les méthodes de fabrication . . . . .	45
III.1 L'holographie . . . . .	45
III.2 Les techniques de lithographie conventionnelle . . . . .	45
III.2.1 Photolithographie par contact . . . . .	47
III.2.2 Photolithographie de proximité . . . . .	49
III.2.3 Photolithographie par projection . . . . .	50
III.2.4 L'écriture directe par mono-faisceau . . . . .	51
III.2.5 L'écriture directe par masque reconfigurable . . . . .	53
III.3 Les lithographies émergentes . . . . .	54
III.3.1 La lithographie par immersion . . . . .	55
III.3.2 La lithographie par double exposition . . . . .	55
III.3.3 La lithographie extrême UV . . . . .	56
III.4 Les techniques de lithographie non conventionnelle . . . . .	56
III.4.1 La lithographie par nano-impression . . . . .	57
III.4.2 La lithographie par nano-impression inverse . . . . .	58
III.4.3 La lithographie par nano-impression assistée par UV . . . . .	58
Conclusion . . . . .	59
Références bibliographiques . . . . .	65
Listes des figures et des tableaux . . . . .	66



<b>2 Méthodes opératoires et techniques de caractérisation</b>	<b>69</b>
Introduction . . . . .	70
I Méthodes opératoires et conditions expérimentales . . . . .	71
I.1 Nettoyage des substrats en salle blanche . . . . .	71
I.2 Préparation des échantillons . . . . .	72
I.2.1 Dépôt de films minces par spin-coating . . . . .	72
I.2.2 Fabrication de cellules pour enregistrement holographique . . . . .	73
II Techniques de caractérisation . . . . .	74
II.1 Microscopie optique . . . . .	74
II.2 Microscopie interférométrique . . . . .	75
II.3 Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	77
II.4 Ellipsométrie . . . . .	80
II.5 Spectrophotométrie UV-visible-NIR . . . . .	84
II.6 Montage optique laser . . . . .	86
Conclusion . . . . .	87
Références bibliographiques . . . . .	89
Listes des figures et des tableaux . . . . .	90
<b>3 Création de réseaux holographiques dans des matériaux photopolymérisables</b>	<b>93</b>
Introduction . . . . .	95
I L'holographie . . . . .	96
I.1 Définition . . . . .	96
I.2 Enregistrement d'un hologramme . . . . .	96
I.3 Restitution d'un hologramme . . . . .	97
I.4 Les différents types d'hologrammes . . . . .	98
I.5 Les supports d'enregistrement holographique . . . . .	99
II Les supports d'enregistrement holographique photopolymérisables . . . . .	99
II.1 Les matériaux photopolymérisables . . . . .	99
II.1.1 L'amorçage . . . . .	100
II.1.2 La propagation . . . . .	100
II.1.3 La terminaison . . . . .	101
II.1.4 Lien entre polymérisation et holographie . . . . .	101
II.2 Les systèmes photopolymérisables utilisés dans l'étude . . . . .	101
II.2.1 Le système de référence RB-NPG . . . . .	102
II.2.2 Les systèmes photo-amorceurs photocycliques à trois composants . . . . .	102
II.2.3 Les composants des systèmes photo-amorceurs . . . . .	103
II.2.4 Préparation des échantillons . . . . .	105
III Enregistrement de réseaux holographiques . . . . .	105
III.1 Le montage d'enregistrement des réseaux . . . . .	105
III.2 Caractérisation de la figure d'interférences . . . . .	106
III.3 Lecture et suivi en temps réel de la formation des réseaux . . . . .	108
IV Obtention et interprétation des résultats . . . . .	110
IV.1 Caractérisation des réseaux par AFM . . . . .	111
IV.2 Suivi du taux de conversion du monomère . . . . .	112
IV.3 Comparaison des courbes de rendement de diffraction avec celles de conversion . . . . .	112

IV.3.1	Systèmes de la famille RB-NPG-CIHABI . . . . .	112
IV.3.2	Systèmes de la famille SFH <sup>+</sup> -NPG-CIHABI . . . . .	114
IV.3.3	Systèmes de la famille EMP-EDB-I250 . . . . .	115
IV.3.4	Bilan . . . . .	118
Conclusion	. . . . .	118
Annexes	. . . . .	120
Annexe 1	: Calcul du pas de l'interfrange du réseau sinusoïdal créé par interférence de deux ondes planes . . . . .	120
Annexe 2	: Complément de l'interprétation des résultats - Article dans la revue "Photochemical & Photobiological Sciences" . . . . .	121
Références bibliographiques	. . . . .	133
Listes des figures et des tableaux	. . . . .	134

#### 4 Fabrication d'EODs en Ormocomp par moulage à partir d'EODs en photorésine 137

Introduction	. . . . .	139
I	Fabrication d'EODs en photorésine par écriture directe . . . . .	139
I.1	De la fabrication en micro-électronique à celle en micro-optique . . .	139
I.2	La photorésine DNQ-Novolac . . . . .	140
I.2.1	Composition de la photorésine DNQ-Novolac . . . . .	140
I.2.2	Microstructuration de la photorésine DNQ-Novolac . . . . .	143
I.2.3	Les avantages de la photorésine pour notre fabrication . . .	145
I.2.4	Bilan et perspectives . . . . .	146
I.3	Fabrication avec le phototraceur LCD . . . . .	146
I.3.1	Substrat en verre Sodaslime . . . . .	146
I.3.2	Préparation des substrats . . . . .	146
I.3.3	Dépôt de la photorésine . . . . .	147
I.3.4	Insolation au phototraceur [9–11] . . . . .	148
I.3.5	Révélation du relief dans la photorésine . . . . .	151
I.3.6	Post-traitements . . . . .	151
I.4	Conclusion de la partie I . . . . .	151
II	Nouveau procédé : moulage direct dans l'Ormocomp . . . . .	152
II.1	Résolution des problèmes technologiques rencontrés . . . . .	152
II.1.1	Solution au problème de l'écriture directe : le phototraceur LCD . . . . .	152
II.1.2	Solution au problème de la recopie : rentabilité du moule en métal . . . . .	153
II.2	Choix du matériau : l'Ormocomp . . . . .	154
II.2.1	Les matériaux sol-gel hybrides : avantages et applications .	154
II.2.2	ORMOCER <sup>®</sup> s : les différents produits . . . . .	155
II.2.3	Procédés d'obtention et de mise en œuvre des ORMOCER <sup>®</sup> s	157
II.2.4	Conclusion - Bilan . . . . .	160
II.3	Moulage direct d'un EOD en Ormocomp à partir d'un EOD en pho- torésine . . . . .	160
II.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	160
II.3.2	Mise en contact, pressage et insolation . . . . .	164
II.4	Séparation et post-traitement . . . . .	167
II.5	Conclusion . . . . .	167

III	Validation et intérêts du procédé mis en place . . . . .	167
III.1	Comparaison structurelle des EODs en photorésine et en Ormocomp . . . . .	167
III.1.1	Observations par microscopie interférométrique . . . . .	168
III.1.2	Observations par microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	169
III.2	Caractérisation fonctionnelle des EODs en photorésine et en Ormocomp . . . . .	171
III.2.1	Mesure de l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 . . . . .	171
III.2.2	Comment optimiser l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 d'un EOD binaire ? . . . . .	172
III.2.3	Comment fabriquer un EOD en Ormocomp optimisé ? . . . . .	175
III.3	Caractérisation des propriétés des matériaux mis en œuvre . . . . .	176
III.3.1	Comparaison des propriétés optiques . . . . .	176
III.3.2	Comparaison des propriétés physico-chimiques . . . . .	180
III.3.3	La tenue aux flux laser . . . . .	183
	Conclusion . . . . .	189
	Références bibliographiques . . . . .	192
	Listes des figures et des tableaux . . . . .	193
<b>5</b>	<b>Extension du procédé de fabrication</b>	<b>197</b>
	Introduction . . . . .	199
I	Autres fabrications à partir du procédé de moulage de la photorésine en Ormocomp . . . . .	199
I.1	Recopie sur petits substrats en verre et en silicium . . . . .	199
I.1.1	Problème de parallélisme entre substrats de taille différente . . . . .	200
I.1.2	Nouvelles quantités . . . . .	201
I.1.3	Nouvelle machine . . . . .	201
I.2	Préformage de l'Ormocomp . . . . .	203
I.3	Réalisation d'EODs multiniveaux . . . . .	204
I.3.1	Fabrication . . . . .	204
I.3.2	Mesures et résultats . . . . .	205
I.3.3	Conclusion . . . . .	206
I.4	Structures épaisses . . . . .	206
I.4.1	Fabrication . . . . .	206
I.4.2	Mesures et résultats . . . . .	207
I.5	Fabrication rapide de petites séries d'EODs . . . . .	208
I.5.1	Multiples copies à partir d'un même moule . . . . .	208
I.5.2	Découpage de substrats en verre . . . . .	213
I.6	Films d'Ormocomp . . . . .	215
I.6.1	Fabrication du sandwich . . . . .	215
I.6.2	Séparation substrat/Ormocomp . . . . .	216
I.6.3	Séparation photorésine/Ormocomp . . . . .	217
I.6.4	Nettoyage du film d'Ormocomp . . . . .	218
I.6.5	Film d'Ormocomp sur lentille . . . . .	218
II	Autres applications : fabrication de guides d'onde optiques . . . . .	219
II.1	Description des guides d'onde . . . . .	220
II.1.1	Les guides d'onde . . . . .	220
II.1.2	Types de guides d'onde . . . . .	220
II.1.3	Les matériaux de l'étude . . . . .	221

---

II.2	Conception de guides sur ADS . . . . .	222
II.3	Procédé de fabrication et matériaux utilisés : description, avantages, inconvénients . . . . .	222
II.3.1	Mise en œuvre de la photorésine . . . . .	222
II.3.2	Moulage dans les ORMOCER <sup>®</sup> s . . . . .	225
II.3.3	Découpage des bords de l'échantillon . . . . .	226
II.4	Réalisation de guides sur circuits imprimés . . . . .	227
III	Réalisation d'expériences annexes . . . . .	228
III.1	Écriture directe de motifs dans l'Ormocomp . . . . .	228
III.2	Microstructuration par photopolymérisation par absorption à deux photons (P2P) couplée au phototraceur DMD . . . . .	230
III.2.1	Principe de la P2P . . . . .	230
III.2.2	Écriture massivement parallèle et P2P . . . . .	231
	Conclusion . . . . .	233
	Références bibliographiques . . . . .	234
	Listes des figures et des tableaux . . . . .	235
	<b>Conclusion générale</b>	<b>239</b>

---



# Introduction générale

## “Plenty of room at the bottom”

Cette citation est extraite du discours de Richard Feynman prononcé le 29 décembre 1959 à l’American Physical Society, qui a marqué le début d’une nouvelle ère tournée vers les nanotechnologies. À l’époque, il évoquait un domaine de recherche possible jusqu’alors inexploré et a anticipé l’évolution des nanotechnologies vers l’infiniment petit. Se fondant sur la taille nanométrique des atomes, il s’est demandé : “Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l’intégralité de l’Encyclopédie britannique sur une tête d’épingle?”. Ce travail de réflexion lui a valu le prix Nobel de Physique en 1965. Le terme “nanotechnologie” n’est ensuite entré dans le vocabulaire qu’en 1974 grâce à Norio Tanigushi.

Les nanotechnologies marquent une rupture technologique par rapport à l’existant. C’est un concept qui porte sur le développement de systèmes complexes, réalisés à faible échelle allant de quelques centaines de nanomètres jusqu’au nanomètre, domaine précédé par celui des microtechnologies. Les composants fabriqués peuvent être mis en œuvre pour de nombreuses applications appartenant à divers domaines techniques (Figure 1).

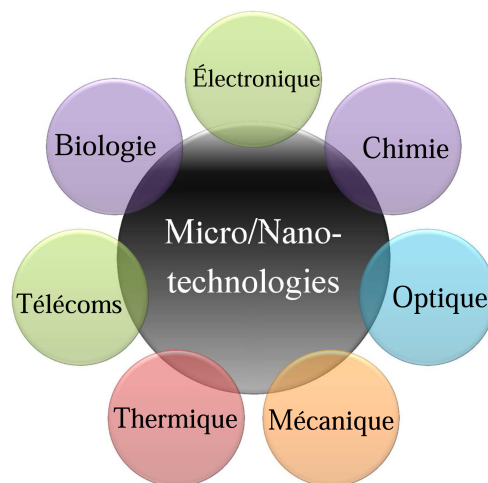


FIGURE 1 – Domaines d’applications couverts par les micro- et nanotechnologies

Le travail de cette thèse se situe dans ce contexte et couvre, en particulier, les domaines de l’optique et de la science des matériaux. Il concerne l’étude de différents matériaux et des techniques liées à leur mise en œuvre pour la réalisation d’éléments optiques diffractifs (EODs) performants.

Les EODs sont des éléments ayant une micro/nanostructure particulière et qui, grâce au phénomène de diffraction, permettent de modifier un faisceau lumineux pour générer une figure de diffraction de forme complexe et arbitraire (Figure 2). Leur apparition a été appréciée et a connu un essor non négligeable, notamment grâce à leur utilisation pour des applications de mise en forme de faisceaux laser.

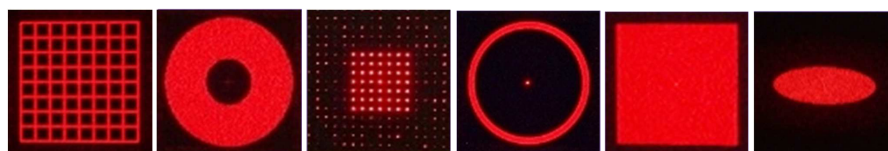


FIGURE 2 – Exemples de figures de diffraction complexes

Lorsque les EODs doivent être produits pour le prototypage (en nombre très limité) ou en petites séries (quelques dizaines d'éléments au plus), les technologies actuelles ne proposent pas de solution avantageuse, c'est-à-dire correspondant à une fabrication dans des matériaux performants selon un procédé simple, rapide et bas coût. Ainsi, notre étude a été motivée par la recherche de nouvelles techniques pour surmonter ces problèmes et accéder à une fabrication rentable d'EODs pour le prototypage. Pour cela, **deux types de problèmes** ont été traités afin de remplir les besoins spécifiques imposés par la multitude d'applications possibles des EODs.

- Le **premier** concerne la réduction du temps de microstructuration de matériaux photopolymérisables par voie optique, en vue d'applications dans le domaine du stockage de l'information. Pour y répondre, des matériaux à forte sensibilité ont été mis à profit et optimisés par enregistrement holographique de réseaux sinusoïdaux.

- Le **second** concerne la fabrication d'EODs en photorésine pour le prototypage, selon un procédé maîtrisé en laboratoire, mais dont les propriétés ne répondent pas à l'ensemble des applications industrielles potentielles. Pour cela, l'objectif est d'utiliser un matériau plus performant en termes de transparence, de stabilités chimique, mécanique et thermique, ce qui implique également de mettre en place un nouveau procédé de fabrication adapté au type de matériau choisi.

L'objectif général de la thèse est de fabriquer des EODs dans des matériaux performants, selon un procédé simple, rapide à mettre en œuvre et à bas coût, et cela, de façon reproductible. Les **solutions proposées aux deux problèmes considérés** sont décrites dans ce manuscrit au travers de nombreux travaux expérimentaux, qui sont analysés de façon systématique.

❶ La **première approche** concerne l'enregistrement de réseaux par holographie dans de nouveaux matériaux photopolymérisables, performants d'un point de vue photochimique (vitesse et taux de polymérisation élevés) en vue d'applications pour le stockage optique d'information. L'idée est que, plus la polymérisation s'effectue rapidement et efficacement, plus vite se forme le réseau dans le matériau, ce qui implique une réduction du temps de production, et donc du coût de fabrication des mémoires optiques correspondantes. Ce projet s'inscrit dans une collaboration entre les laboratoires FOTON (Fonctions Optiques

pour les Technologies de l'informatiON) et LPIM (Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires) de l'Université de Haute-Alsace. Les produits ayant été élaborés au cours de la thèse d'Ahmad IBRAHIM, nous avons ici étudié leurs propriétés optiques et optimisé leur utilisation comme support d'enregistrement holographique.

② Quant à la **seconde approche**, elle porte sur la fabrication d'EODs dans un matériau performant d'un point de vue propriétés, ce qui permet de répondre à des applications plus exigeantes que celles en lien avec la photorésine. Elle était l'objet d'un travail en interaction avec l'entreprise HOLOTETRIX, issue de l'essaimage de Télécom Bretagne. Cette entreprise conçoit, produit et commercialise des EODs sur-mesure. Elle est spécialisée dans le prototypage et les petites séries. Actuellement, la fabrication d'EODs en photorésine est bien maîtrisée au Département Optique de Télécom Bretagne et par HOLOTETRIX. Cependant, ce matériau ne répondant pas correctement à l'ensemble des cahiers des charges, l'étude s'est tournée vers l'utilisation d'un matériau sol-gel hybride, permettant ainsi au Département Optique de Télécom Bretagne et à ses partenaires industriels, de proposer une nouvelle gamme d'EODs plus performants.

Afin de mieux comprendre les enjeux lors de la fabrication des EODs, le **premier chapitre** décrit le rôle des EODs, les matériaux usuellement utilisés, ainsi que les différentes méthodes mises en œuvre pour leur fabrication. Dans le **Chapitre 2**, les méthodes opératoires concernant la fabrication des échantillons en salle blanche et les techniques de caractérisation des éléments sont présentées. Cela permet par la suite, de mettre en valeur les performances des composants créés, aussi bien des points de vue structurel et fonctionnel que de leurs propriétés.

Les trois derniers chapitres correspondent aux différentes études expérimentales menées afin de répondre aux deux problèmes décrits précédemment. Le **Chapitre 3** concerne l'enregistrement holographique dans des matériaux dont le système photo-amorceur est un mélange à trois composants. Les résultats obtenus lors d'enregistrements de réseaux dans ces matériaux sont interprétés en tenant compte des courbes de conversion monomères → polymères des systèmes.

Dans le **Chapitre 4**, est décrit le nouveau procédé de fabrication d'EODs dans un matériau sol-gel hybride, l'Ormocomp de la famille des ORMOCER<sup>®</sup>s, où le composant est créé par moulage direct à partir d'un élément en photorésine. Le grand avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de moule en métal, opération qui serait coûteuse dans le cas contraire. Pour compléter cette étude, les performances du matériau sol-gel hybride sont mises en évidence à travers différentes caractérisations, montrant ainsi sa meilleure efficacité par rapport à la photorésine.

Dans le **dernier chapitre**, le procédé de moulage est mis à profit pour la fabrication d'EODs sur différents types de substrats (taille et matériau), en petites séries, de façon simple et rapide, ainsi que sous forme de films. Cette dernière fabrication permet d'accéder à de nouvelles applications industrielles, grâce au fait de pouvoir apposer le film sur un composant optique non plan, une lentille par exemple. D'autres applications sont ensuite prises en compte, telles que l'optique guidée. La création de microstructures dans le matériau sol-gel hybride par écriture directe par photopolymérisation à deux photons est aussi l'objet de tests de faisabilité.





## Chapitre 1

# Introduction sur les éléments diffractants

### Sommaire

Introduction . . . . .	<b>29</b>
I Les éléments optiques diffractifs (EODs) . . . . .	<b>29</b>
I.1 De l'optique réfractive à l'optique diffractive . . . . .	29
I.2 Description . . . . .	31
I.3 Rôles et applications . . . . .	32
I.3.1 Conception . . . . .	33
I.3.2 Algorithme d'itération . . . . .	34
I.3.3 Réalisation . . . . .	34
I.4 Types d'EODs . . . . .	35
I.5 Efficacités des EODs . . . . .	36
II Les matériaux pour l'optique . . . . .	<b>37</b>
II.1 Les matériaux "durs" . . . . .	38
II.2 Les matériaux "soft" : les polymères . . . . .	39
II.3 Les matériaux sol-gel hybrides . . . . .	41
II.4 Les matériaux pour l'enregistrement holographique . . . . .	43
III Les méthodes de fabrication . . . . .	<b>45</b>
III.1 L'holographie . . . . .	45
III.2 Les techniques de lithographie conventionnelle . . . . .	45
III.2.1 Photolithographie par contact . . . . .	47
III.2.2 Photolithographie de proximité . . . . .	49
III.2.3 Photolithographie par projection . . . . .	50
III.2.4 L'écriture directe par mono-faisceau . . . . .	51
III.2.5 L'écriture directe par masque reconfigurable . . . . .	53
III.3 Les lithographies émergentes . . . . .	54
III.3.1 La lithographie par immersion . . . . .	55
III.3.2 La lithographie par double exposition . . . . .	55
III.3.3 La lithographie extrême UV . . . . .	56
III.4 Les techniques de lithographie non conventionnelle . . . . .	56
III.4.1 La lithographie par nano-impression . . . . .	57
III.4.2 La lithographie par nano-impression inverse . . . . .	58
III.4.3 La lithographie par nano-impression assistée par UV . . . . .	58

Conclusion . . . . .	<b>59</b>
Références bibliographiques . . . . .	<b>65</b>
Listes des figures et des tableaux . . . . .	<b>66</b>

---

## Introduction

Ce chapitre est l'objet d'une présentation générale des éléments optiques diffractifs (EODs), des matériaux et des procédés de fabrication mis en jeu pour les créer. Cela permettra par la suite, de justifier les choix mis en œuvre lors de la préparation de cette thèse. L'objectif principal du projet est de fabriquer des EODs performants et adaptés à des besoins spécifiques (transparence, tenue aux flux laser, résistance chimique...), dans un matériau correspondant aux applications, selon un procédé simple, rapide et peu coûteux, pour la production de prototypes et de petites séries.

## I Les éléments optiques diffractifs (EODs)

Aujourd'hui, l'optique diffractive représente un grand champ de recherche. En effet, les EODs sont des transformateurs de fronts d'onde, capables de générer des faisceaux lumineux à profil complexe et arbitraire, non accessibles avec les optiques traditionnelles réfractives et réfléchives. De plus, le passage par un EOD permet souvent de réduire l'encombrement stérique dans les montages optiques. C'est pourquoi les EODs prennent une place importante dans la recherche, tant sur l'innovation et les performances des matériaux mis à profit, que sur le processus de conception, modélisation et fabrication des éléments.

### I.1 De l'optique réfractive à l'optique diffractive

Les composants optiques passifs sont couramment utilisés dans les systèmes optiques pour collecter, distribuer ou modifier les rayons lumineux. Les exemples largement connus incluent les composants réfractifs (lentilles, prismes) et les composants réfléchifs (miroirs). Leur fabrication est maîtrisée depuis longtemps, générant des éléments de très bonne qualité [1].

Les **éléments réfractifs** (Figure 1.1) reposent sur une mise en forme surface-relief à l'échelle macroscopique. Ils modifient le trajet des rayons lumineux par réfraction et/ou par réflexion aux interfaces entre deux milieux, selon les lois de l'optique géométrique.

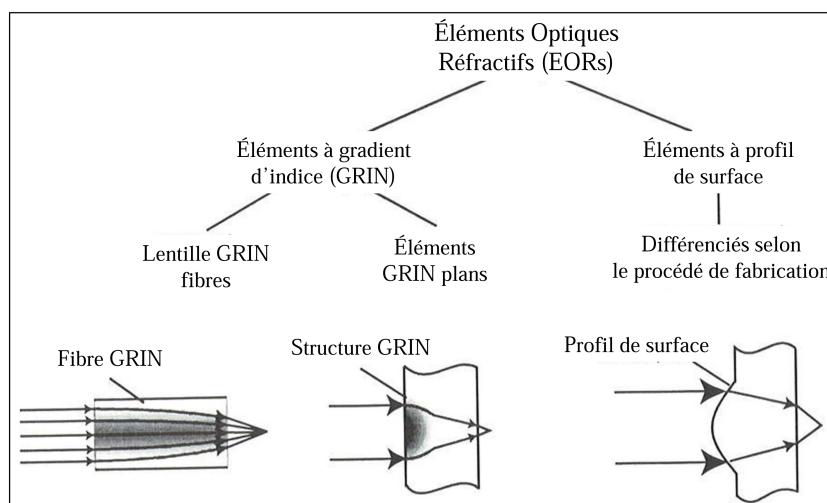


Figure 1.1 – Classification des éléments réfractifs [2]

En suivant la tendance de miniaturisation des composants, de nouvelles technologies ont été développées pour réduire leur taille (Figure 1.2). Pour cela, on passe progressivement d'un élément réfractif à profil macroscopique vers un élément diffractif à profil microscopique.

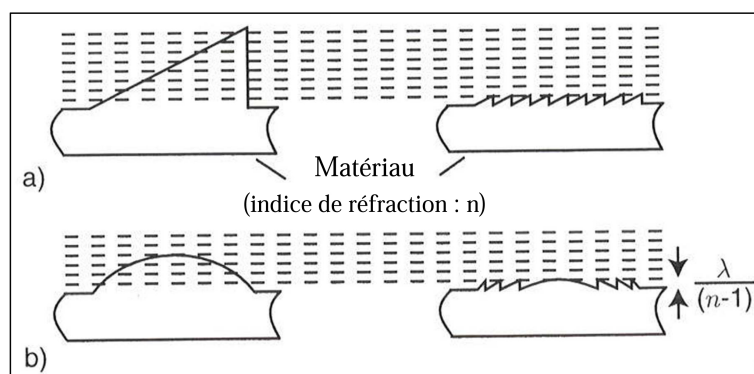


Figure 1.2 – Exemples de réduction d'épaisseur d'éléments optiques, tels que le prisme (a) et la lentille (b) [3]

Pour établir la transition réfractif/diffractif, les profils des EODs sont souvent déterminés à partir des caractéristiques du profil des éléments réfractifs, selon une méthode de discrétisation. Les rôles attribués aux éléments réfractifs sont conservés par les éléments diffractifs lors de la transformation (Figure 1.3). En plus de remplacer certaines fonctions remplies par les éléments réfractifs, les EODs ont l'avantage de pouvoir réaliser une multitude de nouvelles opérations.

	Réfraction	Réflexion	Diffraction
Focalisation			
Déviation			

Figure 1.3 – Différents rôles remplis par les éléments optiques [2]

L'idée est d'utiliser les lois de la diffraction pour aller au-delà des lois de l'optique géométrique appliquées aux éléments réfractifs. En effet, les éléments diffractifs transforment les fronts d'onde grâce à leur microstructure, tandis que les éléments réfractifs transforment les faisceaux lumineux grâce à leur forme macroscopique. Une autre différence structurelle réside dans le fait que les EODs présentent souvent une structure périodique. Les processus de diffraction par un réseau en est ici un exemple couramment employé.

Les **optiques diffractives** (Figure 1.4) émergent de l'holographie. Les EODs correspondent typiquement à des structures présentant des motifs ayant des dimensions allant de quelques dixièmes de micromètres au millimètre et des amplitudes de relief variant entre 10 nm et quelques micromètres.

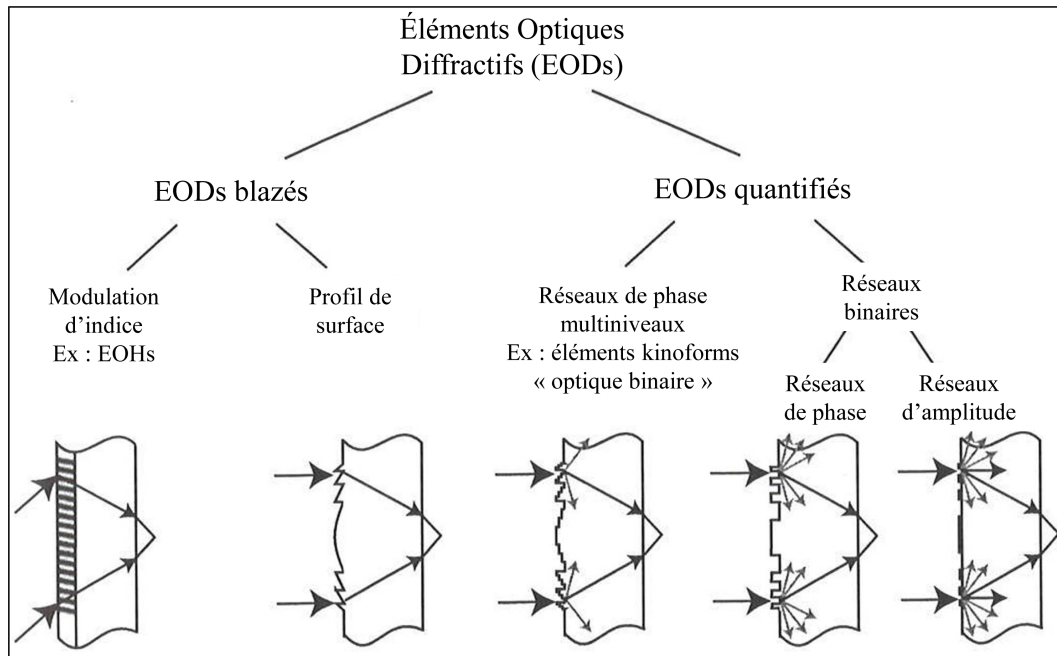


Figure 1.4 – Classification des éléments diffractifs [2]

Grâce au concept des EODs, de nouvelles structures peuvent être réalisées pour compléter et dépasser les performances des optiques réfractives traditionnelles. Presque toutes les fonctions envisagées peuvent être fabriquées, fournissant plusieurs degrés de liberté pour leur conception [1]. En particulier, dans le but de combiner les avantages des optiques réfractives (faible dispersion) et ceux des optiques diffractives (mise en forme arbitraire), des travaux de recherche ont été menés sur le développement d'éléments hybrides (Figure 1.5) [1].

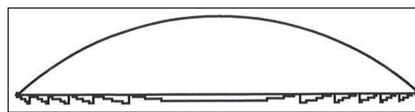


Figure 1.5 – Lentille hybride réfractive/diffractive [1, 2]

## I.2 Description

Un EOD est un dispositif capable de modifier par diffraction, la distribution spatiale d'un faisceau lumineux grâce à sa microstructure particulière (Figure 1.6). La lumière diffractée par l'élément forme plusieurs fronts d'ondes qui interfèrent et se recombinent pour donner naissance à la répartition lumineuse souhaitée, appelée figure de diffraction, dans le plan de reconstruction ou plan image [1, 3–5]. Ces composants sont capables de générer des faisceaux lumineux à profil complexe et arbitraire.

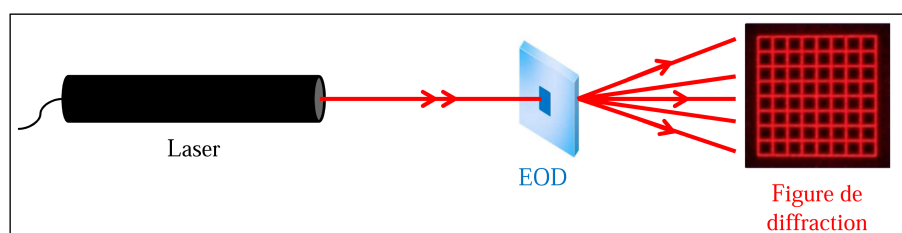


Figure 1.6 – Représentation simplifiée de la fonction d'un EOD

La diffraction est un phénomène résultant de l'interaction de la lumière avec une vive arête de délimitation ou l'ouverture d'un système optique (Figure 1.7) [4].

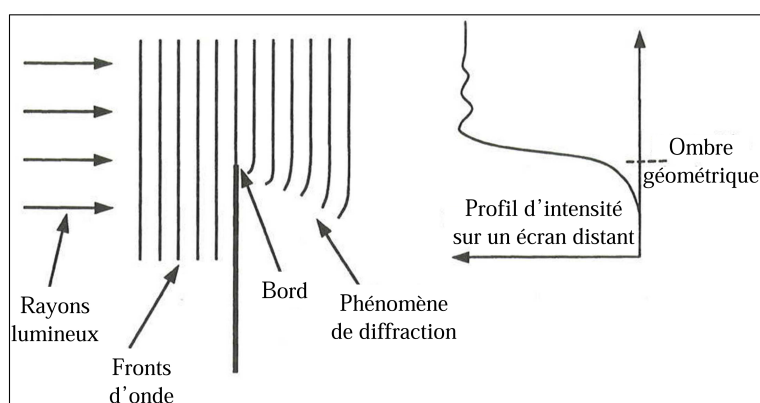


Figure 1.7 – Illustration du principe de la diffraction [4]

La condition principale à respecter, pour avoir une diffraction visible et importante, est que les dimensions de l'obstacle soient du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente. C'est pourquoi l'EOD présente généralement une structure à l'échelle du micromètre, voire quelques dizaines de nanomètres. À noter que les EODs sont le plus souvent utilisés en lumière monochromatique, sans pour autant en exclure de possibles utilisations en lumière polychromatique [4].

### I.3 Rôles et applications

Grâce à la diversité des figures de diffraction que peuvent générer les EODs, ceux-ci peuvent par exemple fonctionner en tant que réseau (2D), microlentille (sphérique ou asphérique), diffuseur, diviseur ou encore agrandisseur de faisceaux (Figure 1.8) [1, 3].

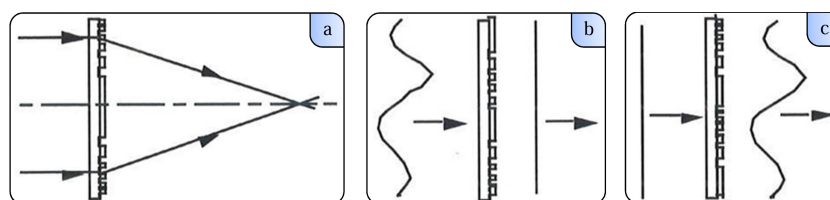


Figure 1.8 – Exemples d'applications : lentille diffractive (a), correcteur de fronts d'onde (b) et correcteur pour test optique (c) [2]

Les EODs trouvent ainsi de larges applications dans la mise en forme complexe et directe de faisceaux lasers [1, 5]. Leur implication se situe dans divers secteurs suscitant de nombreuses applications. C'est le cas des technologies de l'information (stockage et lecture - CDs, DVDs), des télécommunications (multiplexage, démultiplexage), du domaine médical (mise en forme de faisceaux laser pour le traitement de cancers et de la peau, pour la correction de défauts de vision), de la grande distribution (lecture de codes-barres), du rétro-éclairage (illuminateur de tableaux [6] et diffuseur contrôlé pour écrans de téléphone portable), de l'optique générale (optique intégrée, holographie, spectroscopie [1]), de la défense (mire, cible), ainsi que de la métallurgie (mise en forme de faisceaux laser pour l'usinage, la soudure et le marquage). Pour tous ces secteurs, les EODs s'avèrent être une solution permettant de limiter les pertes de lumière [1], de résoudre les problèmes d'aberrations optiques, de diminuer l'encombrement stérique d'un montage optique [7] et, éventuellement, de réduire les coûts. Un autre rôle des EODs réside dans le fait qu'ils sont relativement difficiles à produire et à reproduire, c'est pourquoi ils peuvent être utilisés comme moyen de lutte anti-contrefaçon. En effet, pour leur réalisation, il est nécessaire de posséder un certain savoir-faire dans le domaine, et tout l'équipement adéquat. On les retrouve ainsi sur les cartes bancaires, les passeports ou encore les billets de banque.

### I.3.1 Conception

Les EODs peuvent modifier un faisceau lumineux de différentes manières :

- par une variation de phase (modulation de l'indice de réfraction ou élément en relief) ;
- par une variation d'amplitude (obtenue par un composant présentant une alternance de zones opaques et transparentes, éléments fins en surface) ;
- par la combinaison des deux types de variation.

D'un point de vue pratique, on cherche à diminuer les pertes optiques de lumière et d'énergie. Par conséquent, les hologrammes ordinaires basés sur des émulsions photographiques absorbantes introduisant des variations d'amplitude sont de modeste intérêt [1]. Au contraire, il est préférable que les EODs agissent seulement sur la phase du champ incident, ce qui a d'importantes conséquences du point de vue pratique. Cela permet, entre autres, de mettre en œuvre de simples techniques de réplcation, pour une production en masse d'EODs à bas coût par exemple [1]. Afin que les EODs agissent sur la phase de l'onde, la manière la plus simple d'obtenir ce critère est de créer des différences de marche optique d'un point à un autre, correspondant à des variations locales d'épaisseur générées dans le matériau support (Figure 1.9).

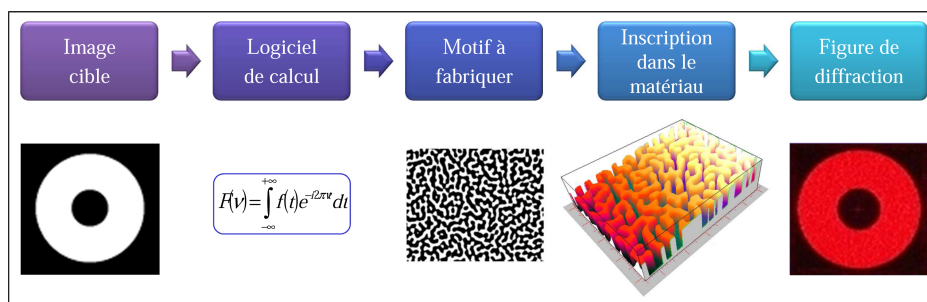


Figure 1.9 – Exemple de conception de la microstructure d'un EOD par ordinateur



La conception du composant consiste généralement à calculer la fonction de transfert de phase de l'EOD, c'est-à-dire sa transmittance, grâce à un algorithme itératif à base de transformées de Fourier [8]. Les motifs constituant le relief du matériau sont déterminés à partir des caractéristiques de l'onde incidente et de la figure de diffraction souhaitée lorsque l'EOD est éclairé. Le composant est en général conçu pour un faisceau de profil gaussien en intensité qui est le mode le plus souvent émis par un laser. La transmittance tient alors compte des informations sur l'amplitude et la phase de l'onde [9].

### I.3.2 Algorithme d'itération

Un algorithme itératif à transformées de Fourier (Figure 1.10) est largement appliqué dans les conditions de diffraction en champ lointain. Le motif à reproduire est calculé par transformée de Fourier inverse, puis comparé et ajusté selon la figure de diffraction désirée.

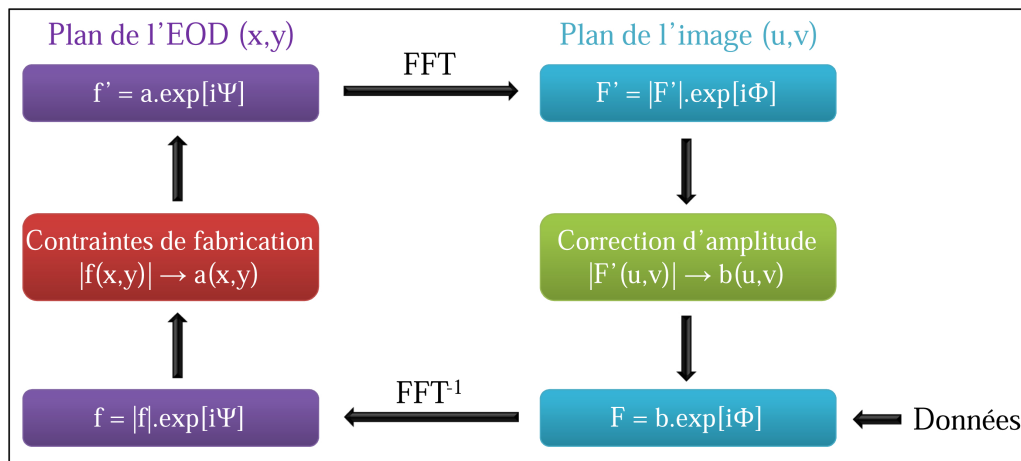


Figure 1.10 – Principe de l'algorithme itératif à transformées de Fourier pour la fabrication d'EODs [1, 2]

Le calcul étant effectué par ordinateur, les EODs sont parfois appelés hologrammes synthétisés par ordinateur (HSO). Le principe est basé sur le fait que l'enregistrement optique est remplacé (totalement ou partiellement) par un enregistrement synthétique. L'avantage est que l'objet à reproduire n'a pas besoin d'avoir une existence réelle. De plus, avec cette méthode, il est possible de recréer presque n'importe quelle figure de diffraction, aussi complexe soit elle. Selon le relief inscrit dans le matériau, le faisceau peut être mis en forme selon l'application visée.

### I.3.3 Réalisation

Dans le but de réaliser un élément diffractif, la fonction de phase  $\phi$  est habituellement comprise dans un intervalle entre 0 et un multiple entier de  $2\pi$ . Pour simplifier et sans perdre de généralité, la profondeur de la modulation maximale correspond généralement à  $2\pi$ . Le profil de phase  $\psi$  de l'EOD est donné par :

$$\psi(x, y) = [\phi(x, y) + \varphi_0] \mod(2\pi) \quad (1.1)$$

où  $\varphi_0$  est la phase constante de compensation.

Le profil surface-relief  $h(x,y)$  pour un EOD fonctionnant en transmission est relié au profil de phase  $\psi(x,y)$  par :

$$h(x,y) = \frac{\lambda_0}{n(\lambda_0) - 1} \times \frac{\psi(x,y)}{2\pi} (\phi(x,y) + \varphi_0) \mod(2\pi) \quad (1.2)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau structuré et  $\lambda_0$  la longueur d'onde de conception.

L'épaisseur du matériau  $h$ , dans lequel sera gravé l'hologramme, est proportionnelle au profil de phase :

$$h = \frac{\lambda_0}{n(\lambda_0) - 1} \times \frac{\psi}{2\pi} \quad (1.3)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde utilisée et  $n_0$  l'indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde  $\lambda_0$  [9].

Pour des raisons de simplification de la fabrication, la topographie de l'hologramme est souvent quantifiée en  $N$  niveaux de phase discrets d'une épaisseur de  $2\pi/N$ . Chacun de ces  $N$  niveaux est d'une épaisseur égale à  $d_0/N$  dans le matériau,  $d_0$  étant la profondeur de la modulation maximale [9]. Le rapport entre l'épaisseur de la couche de matériau utile totale  $h$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et du nombre de niveaux de phase  $N$  est donné par :

$$h = \frac{N - 1}{N} \times \frac{\lambda}{n - 1} \quad (1.4)$$

Pour des réseaux binaires,  $N$  vaut 2, ce qui conduit à :

$$h = \frac{\lambda}{2(n - 1)} \quad (1.5)$$

#### I.4 Types d'EODs

Différents termes peuvent être employés pour nommer un EOD : éléments binaires, kinoforms, hologrammes générés par ordinateur, réseaux de diffraction... Les EODs peuvent par exemple, être classés selon leur profil ou leur mode de fabrication (Figure 1.11) [2, 4].

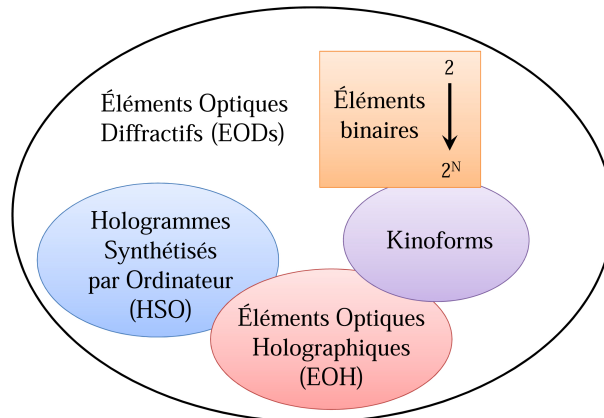


Figure 1.11 – Représentation des différents types d'EODs [2]

- Un **élément binaire** est un EOD comprenant un nombre discret de niveaux de surface plane. La forme la plus simple est un élément correspondant à deux niveaux (Figure 1.12-b), qui introduisent une différence de phase de 0 ou  $\pi$  sur l'onde incidente. Des éléments multiniveaux binaires peuvent être générés et comprennent  $2^N$  niveaux de phase (Figure 1.12-c).

- Un **élément kinoform** (Figure 1.12-d) est un EOD présentant une structure de relief en surface, variant de façon continue et présentant une surface lisse [4].

- Un **hologramme synthétisé par ordinateur** (HSO) est un EOD dont la micro-structure est calculée par ordinateur à partir de la figure de diffraction finale souhaitée.

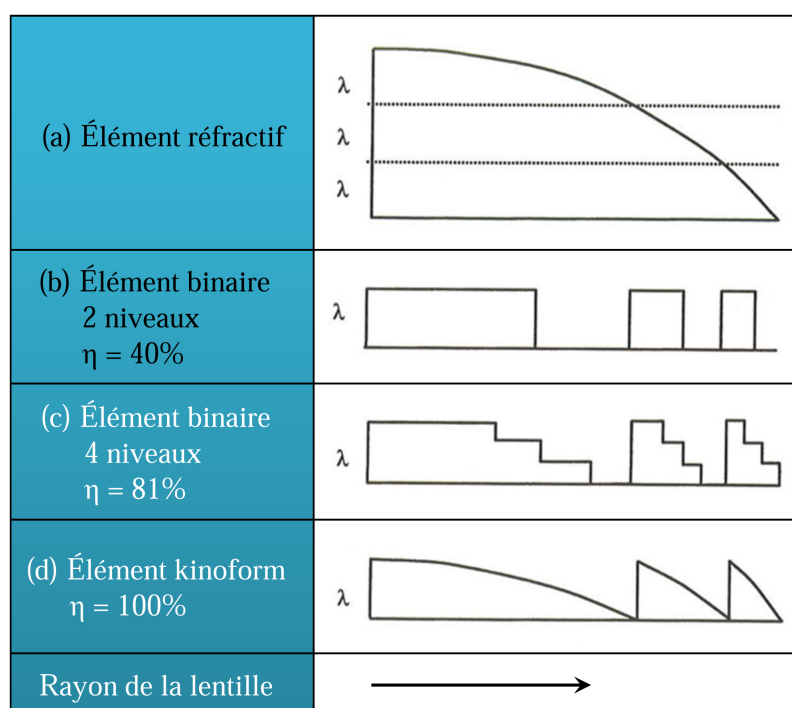


Figure 1.12 – Exemple d'équivalence d'une lentille pour différents types d'EODs [2, 4]

- Un **élément optique holographique** (EOH) est un EOD créé par interférence de deux ou plusieurs fronts d'onde dans un matériau photosensible [10].

## I.5 Efficacités des EODs

Les EODs sont, en particulier, caractérisés par leur efficacité de diffraction. Ce paramètre important permet de quantifier la propagation lumineuse incidente diffractée. Plus l'efficacité est élevée aux ordres utiles, de meilleure qualité est l'élément. Dans la littérature, on trouve plusieurs définitions pour déterminer l'efficacité de diffraction d'un EOD [1, 4, 7, 9]. Ces formules diffèrent selon le type d'EOD, les matériaux utilisés, l'application visée... Dans ce paragraphe, nous présentons deux définitions : l'une théorique déterminée par calcul et l'autre mesurée expérimentalement.

### • Calcul théorique de l'efficacité de diffraction pour des éléments multini- veaux

L'efficacité de diffraction théorique maximale d'un EOD à l'ordre  $m$  peut être définie par [3] :

$$\eta_m^{th} = \sin^2 \left( \frac{1}{N} \right) \quad (1.6)$$

Elle dépend donc du nombre de niveaux de phase  $N$ . Plus le nombre de niveaux est élevé, plus l'efficacité de diffraction est théoriquement grande (Figure 1.13). Une fabrication précise du relief est exigée pour minimiser les erreurs et obtenir de tels pourcentages [7, 9].

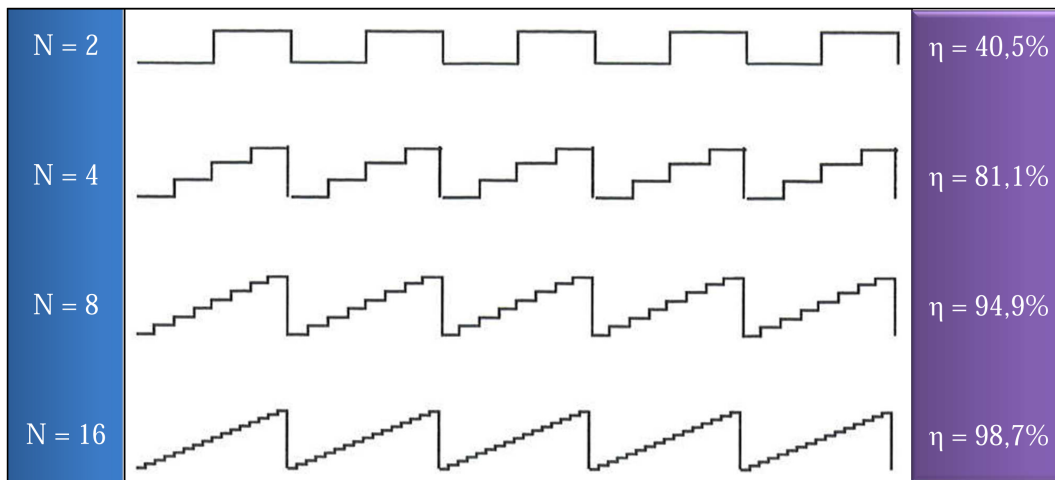


Figure 1.13 – Efficacités de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre obtenues en fonction du nombre de niveaux de l'EOD [2] (avec  $N$  le nombre de niveaux et  $\eta$  l'efficacité de diffraction)

### • Mesure expérimentale de l'efficacité de diffraction

L'efficacité de diffraction d'un EOD à l'ordre  $m$  ( $\eta_m^{exp}$ ) est généralement déterminée par le rapport entre l'intensité mesurée du rayon diffracté par l'élément dans l'ordre  $m$ ,  $I_m$ , et celle du rayon incident  $I_{inc}$  :

$$\eta_m^{exp} = \frac{I_m}{I_{inc}} \quad (1.7)$$

## II Les matériaux pour l'optique

La sélection du matériau pour la fabrication d'EODs dépend fortement du coût envisagé pour sa production et du cahier des charges à remplir selon l'application visée [1]. Pour cela, différents matériaux peuvent être choisis selon leurs propriétés et leurs caractéristiques de mise en œuvre en fonction des objectifs fixés par le fabricant. Le Tableau 1.1 présente une liste non exhaustive de matériaux typiquement utilisés dans ce domaine. En effet, de nouveaux matériaux sont constamment élaborés et optimisés, afin de répondre aux besoins de plus en plus exigeants des diverses applications des EODs.

Matériau	Longueur d'onde d'utilisation	Indice de réfraction	Commentaires
Verre BK7	350 nm à 2 $\mu\text{m}$	$\sim 1,5$	Impuretés dans le verre qui rend difficile la fabrication précise de microstructures
Silice	150 nm à 3 $\mu\text{m}$	$\sim 1,5$	Bon matériau aux longueurs d'onde du visible, du proche UV et du proche IR
Silicium	1 à 7 $\mu\text{m}$	$\sim 3,5$	Bon pour les optiques dans l'IR, indice de réfraction élevé. Bon pour l'observation, mais les tolérances sont faibles sur le contrôle de la profondeur
ZnSe	0,6 à 18 $\mu\text{m}$	$\sim 2,4$	Habituellement utilisé dans les systèmes de visions nocturnes et avec les lasers $\text{CO}_2$
ZnS	4 à 13 $\mu\text{m}$	$\sim 2,2$	Habituellement utilisé dans les systèmes de visions nocturnes et avec les lasers $\text{CO}_2$
Ge	2 à 20 $\mu\text{m}$	$\sim 4,0$	Typiquement utilisé dans l'IR moyen
GaAs	1,5 à 18 $\mu\text{m}$	$\sim 3,3$	Typiquement utilisé dans l'IR moyen, utile pour l'intégration avec des fonctions actives
CdTe	1 à 30 $\mu\text{m}$	$\sim 2,7$	Utilisé dans l'IR, mais difficile à mettre en œuvre
InP	1 à 10 $\mu\text{m}$	$\sim 3,3$	Peut être utilisé pour les fonctions optiques passives et actives, mais difficile à mettre en œuvre
$\text{CaF}_2$	150 nm à 7 $\mu\text{m}$	$\sim 1,4$	Utilisé de l'UV à l'IR, mais difficile à mettre en œuvre
Plastiques	400 à 1600 nm	$\sim 1,4$ à $1,6$	Différents types existent. Peu coûteux, mais performances optiques et environnementales généralement réduites par rapport aux autres matériaux

**Tableau 1.1 – Exemples de matériaux utilisés pour la fabrication d'EODs [2]**

Pour présenter les particularités des différents matériaux utilisés pour la fabrication d'EODs, plusieurs classes peuvent être définies :

- les matériaux “durs” : verres, semi-conducteurs et métaux ;
- les matériaux “soft” : les polymères ;
- les matériaux “sol-gel hybrides” ;
- les matériaux “holographiques” : halogénures d'argent, gélatine bichromatée...

## II.1 Les matériaux “durs”

Les matériaux “durs” sont des matériaux largement utilisés et bien connus dans le domaine de l'optique [11] :

- les verres, matériaux inorganiques (BK7, silice) ;
- les semi-conducteurs (silicium) ;
- les métaux (nickel, chrome).

Ces matériaux sont très performants en termes de propriétés optiques (transparence ou réflexion), mécaniques (résistance, dureté), chimiques (résistance) et thermiques (stabilité, conductivité).

Il existe une grande variété de verre, chacun ayant des propriétés et des qualités différentes. La silice présente un grand avantage grâce à sa structure très pure qui permet de limiter les pertes optiques [11]. Le quartz et le saphir, possédant une conductivité thermique élevée, sont de bons candidats pour des applications mettant en jeu des flux laser puissants. De plus, le saphir, possède une meilleure résistance que le verre. Le silicium, le nickel et le chrome sont couramment employés pour la fabrication d'EODs en réflexion. La mise œuvre de ces matériaux comprend généralement plusieurs étapes, souvent complexes et fastidieuses, car ce sont des matériaux “durs” qui demandent habituellement une gravure sèche pour leur microstructuration. Ainsi, l'étape de fabrication des EODs dans ce cas, relativement longue et chère, parfois même polluante [12], peut représenter un inconvénient considérable selon les besoins et les moyens de production à disposition.

Depuis une trentaine d'années, la tendance est d'utiliser des matériaux organiques pour la fabrication d'EODs, et d'une manière générale, les matériaux polymères. Ceux-ci présentent certains avantages, comme leur prix compétitif et leur facilité de mise en œuvre. Cependant, ils ont tout de même certains désavantages par rapport aux matériaux “durs”, en termes de résistances chimique, thermique et mécanique (Tableau 1.2).

Caractéristiques / Matériaux	Polymères	Verre/Silice
Coût	faible	élevé
Mise en œuvre	simple	complexe
Résistance aux chocs	modérée	élevée
Poids	léger	moyen
Stabilité thermique	basse	haute
Résistance aux rayures	faible	haute
Stabilité mécanique	basse	haute
Transmission optique	moyenne	élevée

**Tableau 1.2 – Comparaison générale entre les polymères et les verres pour la fabrication d'EODs**

## II.2 Les matériaux “soft” : les polymères

Il existe différents types de matériaux polymères : les thermodurcissables, les thermoplastiques, les photopolymères, les photorésines... Ils sont partout présents dans la vie quotidienne. Ils sont plus ou moins résistants, faciles à mettre en œuvre, parfois recyclables et peuvent avoir un coût de revient peu élevé. Ce sont par exemple les bouteilles d'eau en plastique et les cadres de fenêtres.

Depuis les années 1980, les matériaux polymères ont été de plus en plus étudiés en vue d'applications dans le domaine de l'optique, notamment grâce à leurs avantages (faible coût et facilité de mise en œuvre) [11, 12]. Aujourd'hui, ces matériaux continuent d'offrir de nouvelles perspectives sur le plan des propriétés et des fonctions qu'ils peuvent réaliser [11, 12] grâce aux nombreux progrès de l'ingénierie moléculaire [13]. Tout cela permet aux matériaux organiques d'occuper une place importante dans la fabrication de composants optiques sachant qu'ils peuvent conduire aux propriétés souhaitées, sur-mesure. Il est aisé d'ajuster par exemple, l'indice de réfraction du matériau, sa transmission à la longueur d'onde souhaitée, sa dureté, ainsi que sa viscosité [11, 13].

On peut classer les matériaux polymères selon leur procédé de mise en forme :

- les photopolymères qui subissent une modification de leurs propriétés par **action de la lumière**. Cette transformation photo-induite peut correspondre à une ouverture de cycle ou à la formation d'un cycle, soit à une réaction de polymérisation, dans le cas d'un système photopolymérisable, ou d'une réticulation ;

- les matériaux qui nécessitent un **apport de chaleur** pour polymériser : les thermostiques, les thermodurcissables et les élastomères.

Les polymères les plus prisés pour la fabrication d'EODs sont les photorésines correspondant à des formulations dont les propriétés physico-chimiques sont modifiables par action de la lumière. Ce sont des matériaux présentant généralement une bonne transparence et utilisés comme EODs en transmission. Les composants correspondants mettent généralement en jeu un relief. C'est un matériau composé d'une résine de base, d'un composant photo-actif et d'un solvant. La mise en œuvre des photorésines fait intervenir trois principales étapes (Figure 1.14) :

a - Dépôt : Le dépôt d'une couche uniforme de photorésine sur un substrat s'effectue habituellement par un procédé mécanique, le spin-coating, à l'aide d'une tournette.

b - Insolation : L'insolation est un procédé optique qui consiste à modifier chimiquement la photorésine en l'illuminant à travers un masque contenant le motif à y créer.

c - Développement : La dernière étape consiste à plonger l'échantillon en photorésine dans un bain de développement pour révéler le motif insolé à travers le masque, dans l'épaisseur du matériau.

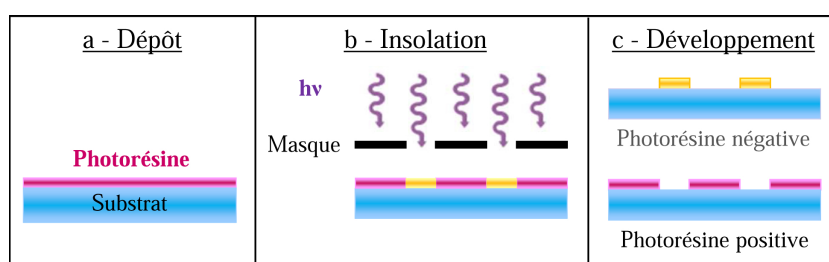


Figure 1.14 – Principe de mise en œuvre des photorésines

Il existe deux types de photorésine (c) :

• les **photorésines positives** : par action des photons incidents, les zones insolées se solubilisent plus vite dans le développeur que celles n'ayant pas reçu de lumière et qui restent sur le substrat (Figure 1.15). Cela est possible, suite à une modification du matériau par la lumière. Elles sont dites "photosolubles" [14].

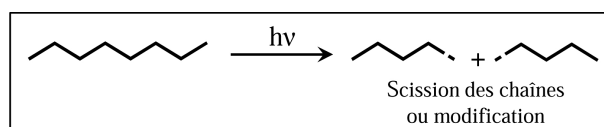


Figure 1.15 – Fonctionnement des photorésines positives

• les **photorésines négatives** : inversement, les zones non insolées sont dissoutes dans le bain de développement alors que celles restant sur le substrat pour former le motif

correspondent aux parties irradiées (Figure 1.16). Dans les zones insolées, il y a réticulation, c'est pourquoi ces résines sont dites "photodurcissables".

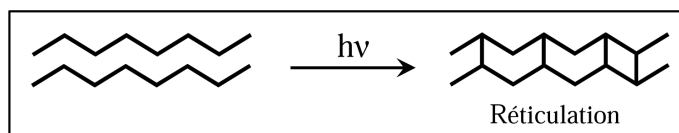


Figure 1.16 – Fonctionnement des photorésines négatives

Les matériaux "durs" et les matériaux polymères présentent des caractéristiques complémentaires. Afin de combiner les avantages de ces deux types de matériaux, les matériaux hybrides inorganiques/organiques, également appelés sol-gel hybrides, ont fait leur apparition, comblant ainsi les inconvénients rencontrés (mise en œuvre complexe du verre et résistance modérée des polymères notamment).

### II.3 Les matériaux sol-gel hybrides

Dans un matériau pour l'optique, on travaille à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière utilisée. Par conséquent, une impureté d'une taille supérieure ou égale à l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, engendre un défaut dans la qualité de l'élément optique. Pour remédier à ce problème, plusieurs solutions sont possibles : la fabrication de matériaux avec une grande pureté par croissance cristalline ou par exemple le passage par des dépôts physiques et chimiques. Le procédé sol-gel est ici une autre solution de plus en plus utilisée pour l'élaboration de matériaux pour l'optique [13].

En effet, le procédé sol-gel est basé sur des réactions de polymérisation inorganiques à partir d'alcoolates de formule  $M(OR)_n$ , où  $M$  est un métal ou du silicium et  $R$  un groupement organique alkyle. C'est une méthode de synthèse chimique initialement utilisée pour la préparation de matériaux tels que les verres et les céramiques. En particulier, elle permet de concevoir des matériaux avec de multiples fonctions optiques dont les propriétés peuvent être modulées de façon continue entre celles des polymères organiques et celles des verres minéraux. Comme c'est un procédé à basse température, il est particulièrement bien adapté à l'incorporation de colorants organiques permettant une mise en œuvre par voie photochimique [15–17], alors que la matrice inorganique contribue à une meilleure stabilité thermique, chimique et mécanique [15, 16]. On peut ainsi exploiter dans un même matériau les avantages qu'apportent l'organique et le minéral.

La structure des matériaux hybrides peut être divisée en deux classes selon les forces d'interaction mises en jeu entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I) (Tableau 1.3).

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	Faibles : interactions électrostatiques	Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fortes : liaisons covalentes</li> <li>- Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Greffée : O-I</li> <li>- Greffée et incorporée : I et/ou O dans O-I</li> </ul>

Tableau 1.3 – Classification des matériaux sol-gel hybrides [18]



### – Les matériaux sol-gel hybrides de classe I

Les matériaux sol-gel hybrides de classe I sont des systèmes où la composante organique est piégée dans un réseau inorganique grâce à des liaisons hydrogènes, de Van der Waals ou ioniques, correspondant à des liaisons faibles [16, 19]. Cela apporte la cohésion de la structure entière, par exemple : polymère - silice (Figure 1.17-a). Malgré de faibles liaisons entre les deux phases, cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés.

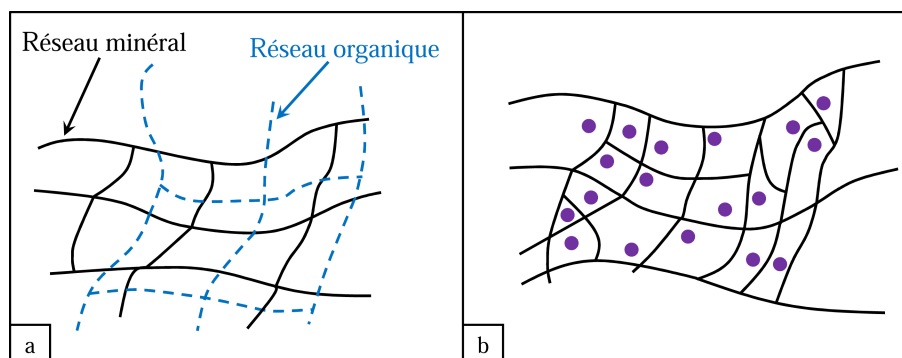


Figure 1.17 – Schématisation des différentes structures possibles des matériaux sol-gel hybrides de classe I [18]

Un autre exemple est donné par les matériaux nanocomposites qui sont des matériaux inorganiques nanostructurés contenant une phase amorphe et une autre cristalline formée par des cristaux de tailles inférieures à la centaine de nanomètres (Figure 1.17-b). Le principe consiste à diminuer les pertes de diffusion de la lumière en donnant au matériau les propriétés souhaitées grâce à l'apport de nanocristaux dont la taille est très inférieure à la longueur d'onde utilisée. Cela permet ainsi d'obtenir un matériau transparent [13].

### – Les matériaux sol-gel hybrides de classe II

Les matériaux sol-gel hybrides de classe II correspondent à des systèmes où la composante organique est, cette fois-ci, liée au réseau inorganique par des liaisons fortes, comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes [16, 19]. La synthèse d'un matériau hybride de classe II est réalisée en créant un lien entre les deux réseaux après leur formation ou bien en utilisant des précurseurs présentant simultanément une partie organique et une partie minérale (Figure 1.18) [18].

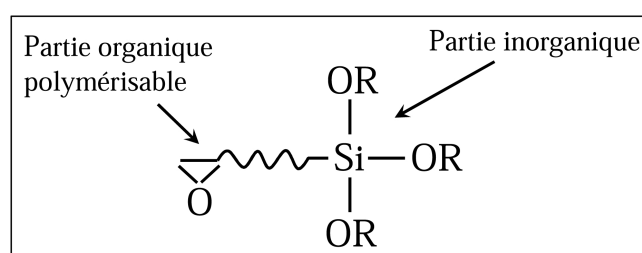


Figure 1.18 – Molécule précurseur d'un matériau sol-gel hybride de classe II présentant deux fonctionnalités à ses extrémités [18]

Les trois types de matériaux décrits ci-dessus (matériaux “durs”, polymères et sol-gel hybrides) sont généralement microstructurés par des techniques de lithographie classique. Pour l’enregistrement holographique, d’autres matériaux sont couramment utilisés et ont fait leurs preuves dans le domaine de la fabrication d’EODs.

## II.4 Les matériaux pour l’enregistrement holographique

L’holographie est un des domaines de l’optique ayant connu un grand essor au cours des années 1980, qui nécessite un matériau répondant à un cahier des charges très précis de façon à enregistrer correctement la figure d’interférences, puis à être capable de restituer les informations stockées [20, 21]. Les premiers matériaux ici utilisés sont les émulsions argentiques, également mises en œuvre en photographie, et la gélatine bichromatée (première utilisation par T. A. Shankoff en 1967 [22]). Ils permettent d’engendrer un hologramme d’amplitude ou de phase. Ces matériaux sont dans ce cas, optimisés pour présenter une bonne résolution, une bonne sensibilité et un faible coût. Cependant, ils requièrent une étape de développement pour révéler le motif mémorisé, comprenant plusieurs manipulations. C’est la raison pour laquelle les matériaux photopolymérisables ont aussi été mis en œuvre, sachant qu’ils permettent de s’affranchir de l’étape de développement grâce à leur caractère auto-développant. L’hologramme se forme en temps réel lorsqu’il est éclairé. Ils associent divers avantages : leur faible coût, une utilisation simple et un caractère auto-développant [23, 24]. Le Tableau 1.4 récapitule les caractéristiques des matériaux les plus utilisés comme supports d’enregistrement holographique.

Matériaux	Processus	Type d’hologramme	Exposition requise ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	Sensibilité spectrale (nm)	Résolution ( $\text{mm}^{-1}$ )	“R”
Halogénures d’argent	chimique	amplitude ou phase	$5.10^{-3}$ - $5.10^{-1}$	400 - 700	$10^3$ - $10^4$	non
Gélatines bichromatées	chimique	phase	$10^2$	350 - 580	$\geq 10^4$	non
Photorésists	chimique	phase	$10^2$	UV - 500	3000	non
Photopolymères	aucun	phase	$10$ - $10^4$	UV - 850	$200$ - $5.10^4$	non
Photochromes	aucun	amplitude	$10^2$ - $10^3$	300 - 700	$\geq 5000$	oui
Photo-thermoplastiques	charge et chauffage	phase	$10^{-1}$	400 - 650	500 - 1200	oui
Photoréfractifs $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	aucun	phase	10	350 - 550	$10^4$	oui
Photoréfractifs $\text{LiNbO}_3$	aucun	phase	$10^4$	350 - 500	150	oui

**Tableau 1.4 – Tableau des caractéristiques des matériaux utilisés comme supports holographiques (avec “R” = Réutilisable)**

### – Halogénures d’argent

Les émulsions de type photographique à halogénures d’argent, ou émulsions argentiques, sont les matériaux d’enregistrement holographique les plus communément utilisés, en particulier avec les lasers He-Ne [25]. Elles ont l’avantage de présenter une grande sensibilité sur l’ensemble du domaine du visible, ainsi qu’une excellente résolution spatiale. En revanche, un traitement chimique est nécessaire après insolation, de façon à amplifier la réaction d’oxydo-réduction photo-induite. Il s’agit du même procédé que celui utilisé en photographie : développeur - bain d’arrêt - fixateur. En plus du traitement chimique, les

désavantages de ce matériau sont la possibilité de rétrécissement, de gonflement et la dispersion aléatoire des particules dans le matériau.

– **Gélatines bichromatées [21]**

C'est le matériau presque idéal comme support d'enregistrement holographique. Il présente une grande modulation d'indice de réfraction, une résolution élevée, une absorption et une diffusion faibles, ainsi qu'une efficacité de diffraction élevée (pouvant atteindre les 100%). Il est possible d'enregistrer plusieurs hologrammes dans le même matériau (multiplexage). La phase de développement est, quant à elle, délicate puisqu'elle est en général constituée de six bains différents. C'est le principal désavantage de ce matériau, malgré ses performances exceptionnelles. De plus, il présente une forte sensibilité à l'humidité et à la température. Il peut également conduire à un gonflement lors du processus de développement. Difficilement maîtrisé au stade industriel, ce matériau nécessite des moyens sophistiqués pour garantir les performances. C'est pour ces raisons qu'il est difficilement commercialisable.

– **Photorésists [21]**

Ce sont des photorésines particulières, optimisées pour être microstructurées par action de la lumière. Elles requièrent également une étape de développement dans un bain afin de révéler le relief de l'hologramme de phase enregistré (comme vu dans la partie précédente II-2). Elles sont généralement utilisées pour la création d'hologrammes en relief et sont adaptées aux procédés de duplication, en particulier pour la production d'hologrammes en grand nombre par estampillage.

– **Photopolymères [26]**

Les photopolymères constituent une autre gamme de matériaux, étudiés afin d'approcher les performances de la gélatine bichromatée (notamment en termes de modulation d'indice, de résolution et de faibles pertes par diffusion) tout en s'affranchissant de ses principaux désavantages [21]. En particulier, les systèmes photopolymérisables optimisés pour l'holographie permettent d'enregistrer des hologrammes de phase avec une bonne sensibilité. Ils présentent de bonnes propriétés optiques, une haute efficacité de diffraction et une bonne sélectivité angulaire. De plus, ils sont auto-développants et peu chers ; mais demandent tout de même une étape de post-exposition. En effet, ce sont des constituants organiques qui ont l'avantage de ne pas avoir à être traités par bains chimiques après l'exposition, ceci grâce à la photopolymérisation. L'information est codée par variations d'épaisseur et/ou d'indice de réfraction de la couche. Il est possible d'enregistrer plusieurs hologrammes dans le même matériau, mais cela demande beaucoup de précautions puisque le monomère consommé n'est plus réutilisable pour une exposition ultérieure [27].

– **Photochromes [28]**

Les photochromes donnent naissance à des hologrammes d'amplitude. Sous l'action de la lumière, ils changent de couleur. Il s'agit, par exemple, de matériaux organiques mettant en jeu des processus d'isomérisation cis-trans. Ces matériaux présentent les avantages d'être auto-développants et généralement réutilisables après enregistrement. Cependant, leur résolution et leur sensibilité sont relativement faibles, ce qui requiert un temps de pose élevé lors de l'enregistrement.

### – Photo-thermoplastiques

Les photo-thermoplastiques sont également réutilisables et se développent rapidement. Ce sont des matériaux largement utilisés en interférométrie holographique, mais qui tendent à disparaître, compte tenu des avancées de l'holographie numérique.

Tous ces matériaux présentant simultanément des avantages et des inconvénients, le choix du support d'enregistrement holographique doit prendre en compte toutes ces caractéristiques en fonction de l'application visée. Il en est de même pour les matériaux "durs", polymères et sol-gel hybrides. Ensuite, la méthode de fabrication d'EODs doit être sélectionnée selon le matériau à mettre en œuvre, la résolution à atteindre, le temps et le coût de production.

## III Les méthodes de fabrication

Selon le matériau choisi, le coût de production souhaité et les délais de livraison dans le cas de vente d'EODs, différentes méthodes de fabrication peuvent être envisagées. Leur nombre est sans cesse croissant, de façon à s'adapter aux besoins actuels.

La présentation des principales méthodes est l'objet de ce chapitre :

- les méthodes classiques telles que l'holographie et la lithographie, méthodes bien connues et maîtrisées ;
- les techniques de lithographie émergente, en cours d'évolutions ;
- d'autres techniques lithographiques moins conventionnelles, mais tout aussi efficaces telles que la nano-impression.

### III.1 L'holographie

L'holographie a été inventée par Dennis Gabor et a connu un essor considérable dans les années 50 avec l'invention du laser. Cette technique met en œuvre l'enregistrement d'interférences créées à partir d'une source lumineuse unique, dans un matériau photo-sensible [29]. Le faisceau incident est divisé en deux parties, un faisceau de référence et l'autre éclairant l'objet, qui se recombinent ensuite dans le plan du matériau d'enregistrement, appelé hologramme. Cette méthode repose sur la microstructuration d'un matériau photosensible, selon la figure d'interférences. Elle requiert des conditions expérimentales particulières telles que la stabilité du montage, l'utilisation d'une source monochromatique et cohérente, tout en nécessitant des matériaux supports capables d'atteindre des résolutions sub-microniques. Ici, la création de la figure d'interférences doit mettre en jeu deux faisceaux monochromatiques spatialement et temporellement cohérents. L'intensité lumineuse en chaque point de cette figure est la somme des intensités locales des deux ondes, plus un terme représentant la différence de phase locale, ce qui conduit à une distribution spatialement inhomogène.

### III.2 Les techniques de lithographie conventionnelle

Étymologiquement, le mot lithographie vient du grec *lithos*, "pierre" et *graphein*, "écrire", ce qui correspond donc à écrire un motif dans un matériau. Les techniques de lithographie conventionnelle impliquent une interaction entre un faisceau incident (photons, électrons) et un matériau dont la structure est modifiée chimiquement par cette interaction [30]. Ces procédés peuvent aussi bien s'appliquer à des matériaux inorganiques, semi-conducteurs

que polymères. Cela couvre divers domaines, tels que l'industrie des semi-conducteurs, la micro-photonique et les systèmes micro-électroniques.

Les différentes techniques de lithographie proposées et adaptées à tel ou tel matériau sont des solutions potentielles à la fabrication d'EODs, à plus ou moins long terme. En effet, de nouvelles techniques apparaissent chaque année, leurs prévisions sont indiquées par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Sur la Figure 1.19, sont reportées verticalement, les différentes techniques de photolithographie et horizontalement, leur évolution et leurs performances selon la résolution minimale pouvant être atteinte par des motifs présents dans un circuit de mémoire (DRAM). On peut en déduire que, pour améliorer la résolution, les techniques deviennent de plus en plus complexes, tant sur la fabrication du système que sur leur mise en pratique.

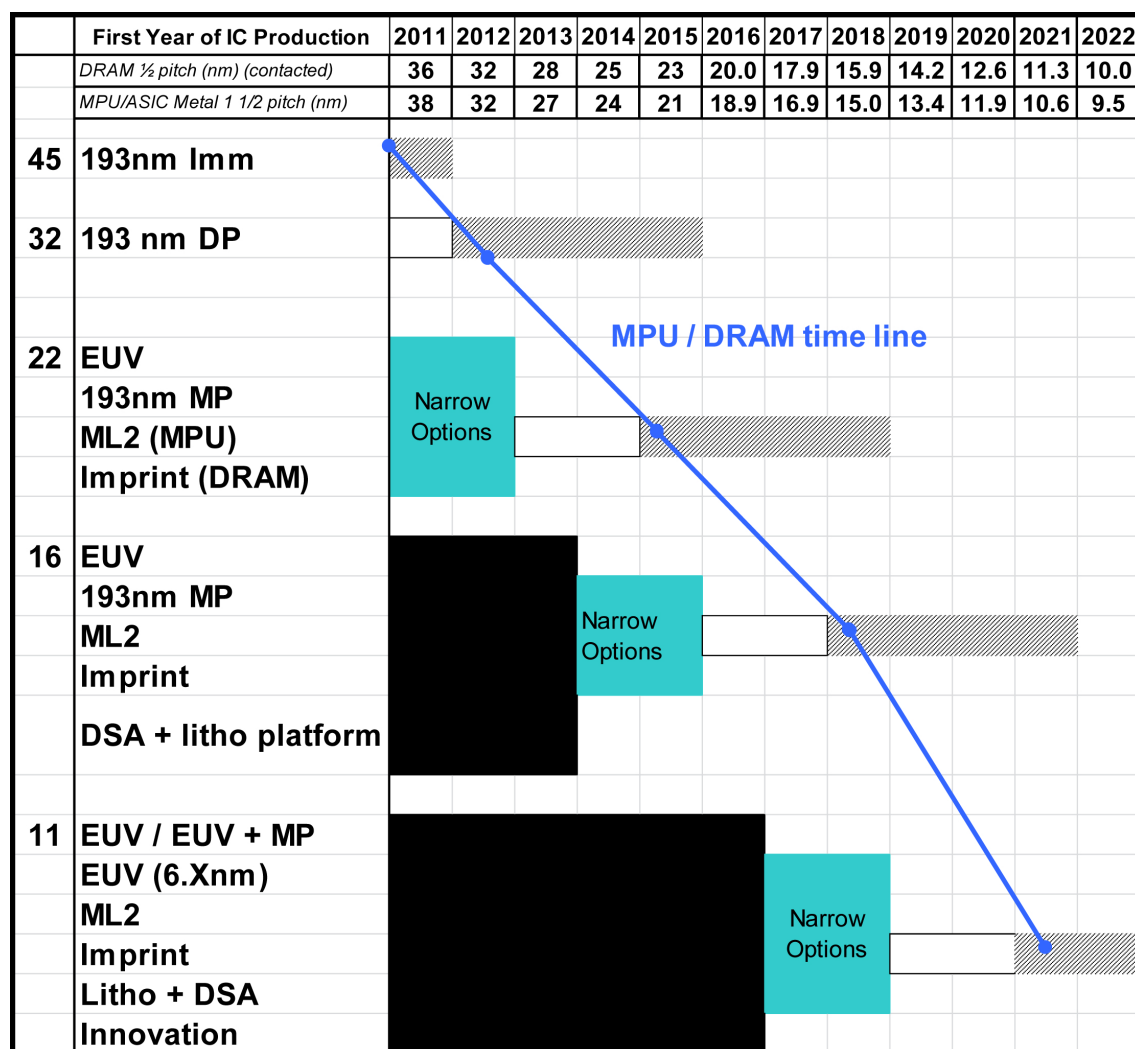


Figure 1.19 – Extrait de la feuille de route de l'ITRS de 2011, avec Imm = Immersion, DP = Double Patterning, EUV = Extreme UV, MP = Multiple Patterning, ML2 = Maskless Lithography, DSA = Direct Self-Assembly [31]

### III.2.1 Photolithographie par contact

Le procédé de photolithographie le plus ancien et le plus connu est celui par contact, mettant en jeu une source lumineuse éclairant un matériau photosensible à travers un masque contenant le motif à inscrire [32, 33]. Il est simple et rapide. Le masque et la surface de l'échantillon à microstructurer sont mis en contact. Cela suppose que les deux surfaces en contact doivent être planes pour éviter de piéger de la lumière parasite dans l'interface, ce qui peut générer des réflexions multiples et ainsi altérer l'image à insoler. Cette condition est en toute rigueur impossible à obtenir [32, 33]. C'est, entre autres, pourquoi cette technique présente une forte limitation. En effet, lorsque la taille des motifs à transférer est proche de la longueur d'onde d'insolation, il existe une différence marquante entre l'insolation idéale et celle réelle (Figure 1.20).

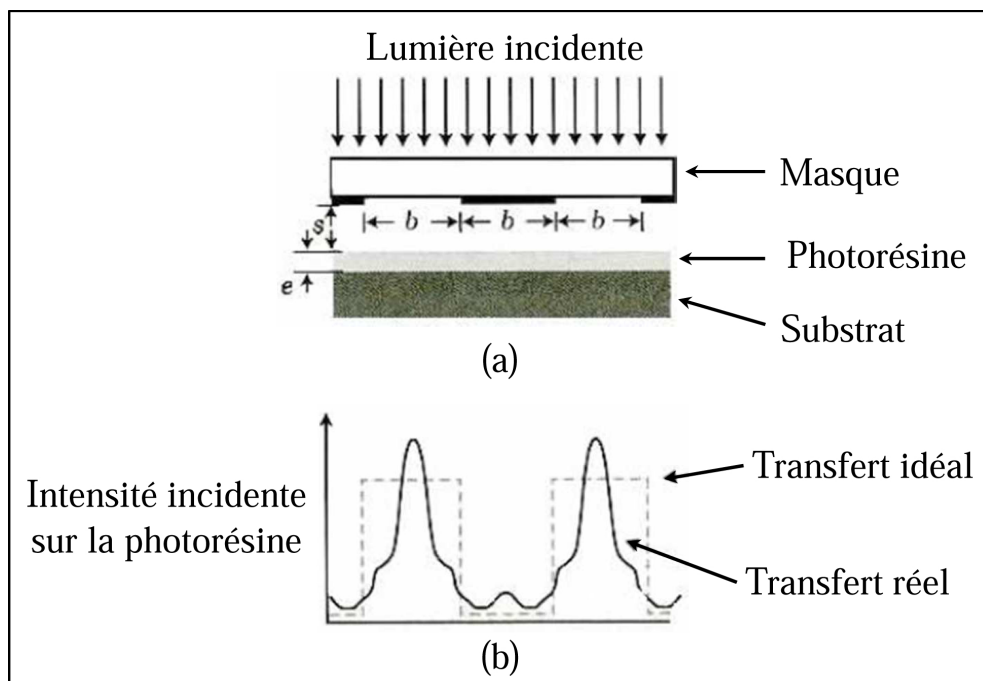


Figure 1.20 – Différence entre le transfert idéal et celui réel du motif à insoler dans un matériau photosensible [32]

La résolution est limitée par la diffraction de la lumière sur les bords des parties opaques du masque. Un transfert idéal de la lumière donne un profil en créneau pour un motif représentant un réseau de fentes également espacées, alors que la répartition de lumière, réellement créée est donnée par la courbe en traits pleins [32]. Cela peut, par exemple, être compensé en modifiant le motif du masque. Ainsi, pour une longueur d'onde d'insolation de 400 nm et une épaisseur de photorésine de 1  $\mu\text{m}$ , on obtiendrait une résolution spatiale inférieure au micromètre [32].

Pour photo-inscrire un élément binaire, le masque doit être composé de zones opaques, ne laissant pas traverser la lumière, et de zones transparentes, permettant de faire passer la lumière, réparties selon le motif à insoler. Il s'agit généralement d'une plaque de verre recouverte d'une fine couche de métal (typiquement de l'ordre de 100 nm) représentant le



motif. Dans ce cas, une seule insolation à travers le masque est suffisante, ce qui représente un avantage en termes de temps de mise en œuvre [32, 33]. Cependant, cette technique présente certains désavantages, tels que la fabrication longue et coûteuse des masques, pouvant atteindre le million de dollars, selon la résolution exigée et pour un circuit complexe.

De plus, pour les éléments multinationaux ou en relief, le procédé se complique. En choisissant d'utiliser des masques binaires (zones opaques et transparentes), il faut alors procéder à plusieurs insolutions successives en changeant de masque (Figure 1.21). Pour un élément à  $2^N$  niveaux,  $N$  masques binaires et  $N$  répétitions sont requises [34]. Après chaque étape, la profondeur de gravure augmente par conséquent. Cela implique qu'une grande précision d'alignement des différents masques par rapport à l'échantillon doit être respectée à chaque itération. Cette précision doit généralement être au moins 10 fois supérieure à la taille du plus petit motif à reproduire (par exemple 100 nm pour un détail de 1  $\mu\text{m}$ ).

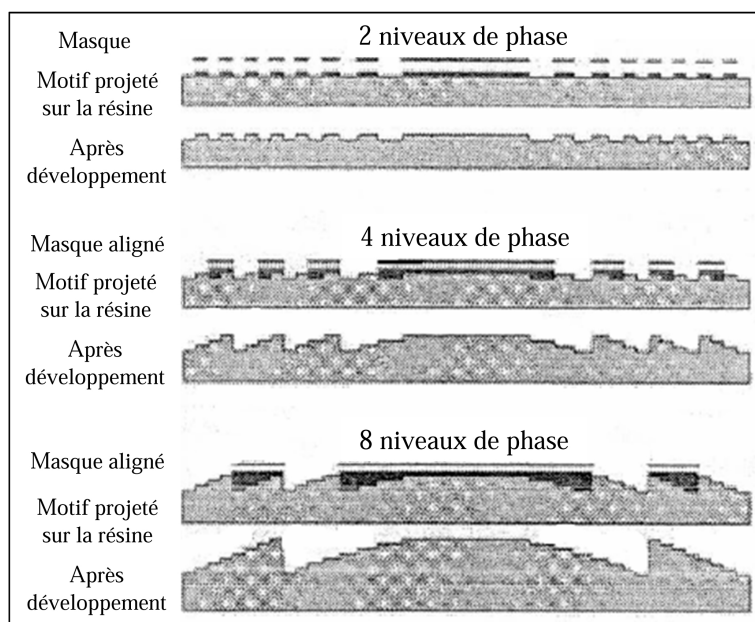


Figure 1.21 – Fabrication d'un élément à  $2^N$  niveaux par une succession d'insolutions à travers  $N$  masques binaires [9]

Pour pallier aux problèmes d'alignement des masques binaires, des masques à niveaux de gris peuvent être utilisés. Ils permettent d'effectuer l'exposition en une seule étape [34]. Ils peuvent être réalisés :

- grâce à une couche de chrome d'épaisseur variable [35], traduisant ainsi une variation de transmission lumineuse ;
- grâce à des trous de dimensions variables et proportionnelles à la quantité de lumière qui doit être transmise (Figure 1.22) [36].

L'inconvénient principal de ces masques en chrome est qu'ils peuvent facilement être endommagés. De plus, ils sont longs et chers à fabriquer selon la dimension des trous à réaliser. Il existe aussi des masques à niveaux de gris sans chrome, à base de verres spéciaux, présentant une absorption modulée, produite par exposition à un faisceau d'électrons (High Energy Beam Sensitive Glass) [36]. Dans ce cas, la difficulté réside dans le contrôle analogique du niveau de gris.

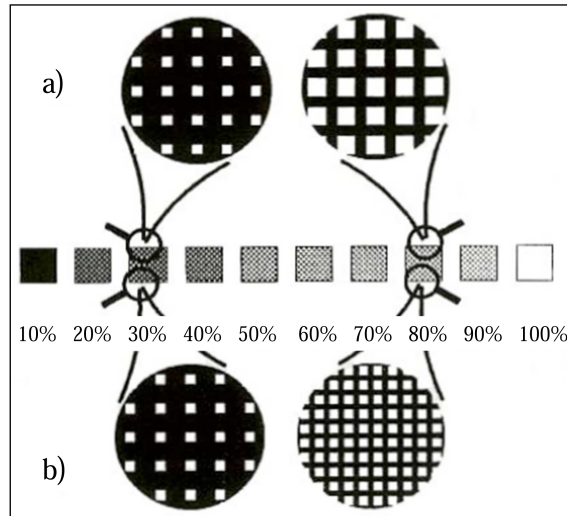


Figure 1.22 – Représentation de masques à niveaux de gris contenant des trous microscopiques jouant le rôle d'un filtre spatial constitués par des petits trous de différentes tailles (a) et par des densités différentes de trous de dimensions identiques sur le masque (b) [37]

Malgré le prix élevé et le long temps de fabrication des masques en métal, cette technique peut être rentable dans le cas d'une production de masse d'EODs. Cependant, réside un autre désavantage important, car, à cause des contacts physiques successifs entre le masque et l'échantillon, le masque se détériore progressivement, ce qui affecte le motif à insoler [38]. Pour pallier à cet inconvénient et à celui d'obtenir un contact parfait entre les surfaces, les techniques de photolithographie de proximité et par projection ont été mises en place.

### III.2.2 Photolithographie de proximité

Certains inconvénients rencontrés avec la photolithographie par contact peuvent être évités en utilisant une source collimatée et en plaçant le masque à une certaine distance de la surface de l'échantillon, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de micromètres (Figure 1.23).

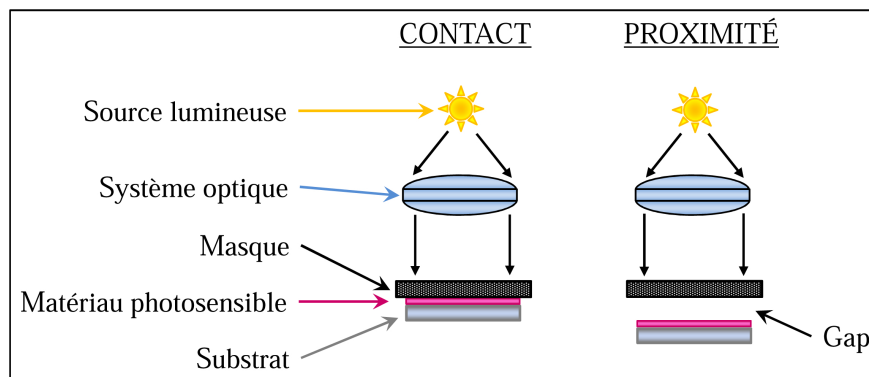


Figure 1.23 – Comparaison entre les montages de photolithographie par contact et de proximité [38]



Ce gap permet ainsi de minimiser le problème lié à la détérioration du masque due aux multiples contacts avec l'échantillon, dans le cas de la lithographie par contact. Il faut tout de même que le masque et l'échantillon présentent chacun une bonne planéité, afin de conserver une distance constante entre les deux surfaces. De plus, ce contact de quelques micromètres n'est pas simple à réaliser. Il requiert minutie et précision pour être mis en œuvre.

La résolution obtenue avec la lithographie de proximité est plus faible que celle pouvant être réalisée par lithographie de contact. Par exemple, pour une distance masque/matériau de 10 à 25  $\mu\text{m}$ , on atteindrait une résolution de 3  $\mu\text{m}$  pour une insolation à 400 nm. Pour améliorer la résolution, une solution est de travailler à une longueur d'onde plus faible. Sinon, une autre solution, permettant en plus de surmonter les inconvénients mécaniques liés à la mise en place du gap, consiste à placer l'échantillon à une plus grande distance du masque. C'est la lithographie par projection.

### III.2.3 Photolithographie par projection

Pour résoudre les problèmes de placement du masque par rapport à l'échantillon et la faible résolution obtenue par lithographie de proximité, la photolithographie par projection consiste à placer l'échantillon à une distance de l'ordre de quelques dizaines de centimètres par rapport au masque (Figure 1.24). Pour gagner en résolution, le motif à insoler est imagé dans le plan du matériau photosensible grâce à une lentille de projection. De plus, un autre avantage notable est l'absence d'usure du masque, ainsi que du nettoyage après chaque contact et par conséquent, cela autorise l'utilisation d'un même masque pour l'insolation d'un nombre illimité d'échantillons.

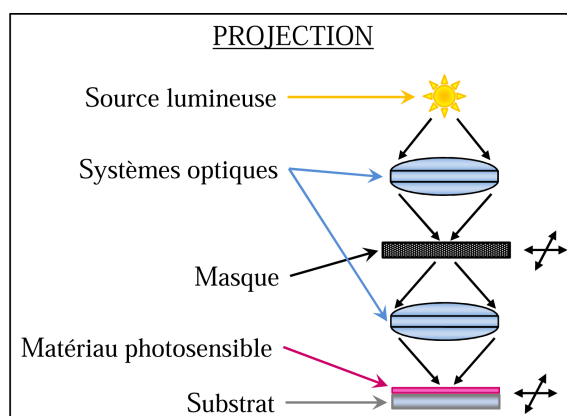


Figure 1.24 – Montage de photolithographie par projection [38]

Pour cette technique, les motifs du masque ne doivent pas obligatoirement présenter une résolution à l'échelle micrométrique, voire sub-micrométrique. En effet, ils peuvent être produits à une échelle plus grande que celle de l'image finale recherchée. C'est l'objectif de réduction qui permet d'atteindre le motif d'insolation à la bonne échelle. Cependant, la résolution est limitée par les conditions de diffraction de l'optique de projection, selon le critère de Rayleigh :

$$R = k_1 \times \frac{\lambda}{NA} \quad (1.8)$$

où  $R$  est la résolution,  $k_1$  une constante déterminée par les paramètres des éléments optiques utilisés, le type de masque et le matériau photosensible mis en jeu,  $\lambda$  la longueur d'onde d'exposition et  $NA$  l'ouverture numérique de l'optique de projection (paramètre dépendant de l'indice optique du milieu et de l'angle maximum de collection des faisceaux diffractés, c'est-à-dire du diamètre de la lentille de projection et de sa focale). Pour optimiser la résolution, il faut donc modifier ces paramètres dans le bon sens.

### III.2.4 L'écriture directe par mono-faisceau

Le principal inconvénient des trois méthodes de lithographie décrites ci-dessus est la fabrication longue et coûteuse du masque. Elle ne devient rentable que pour une production de masse. Pour s'en affranchir, l'écriture directe par mono-faisceau est une solution, qui ouvre la voie vers la création de prototypes et de petites séries. Cette technique est également mise en œuvre pour la réalisation des masques métalliques initiaux.

L'écriture directe par un faisceau laser [39–41], d'électrons [42–44], d'ions [45] ou de rayons X [46] permet de tracer directement le motif dans le matériau sans l'aide d'un masque. Le schéma défini par le passage du faisceau est inscrit dans le milieu réactionnel grâce à des modifications chimiques induites aux endroits où arrive la lumière. Cette écriture est donc plus flexible et ne requiert pas la fabrication d'un masque spécifique pour chaque motif à insoler. De plus, elle facilite la fabrication d'EODs multiniveaux ou en relief par un contrôle local de l'énergie du faisceau incident. La profondeur de gravure dépend de la dose reçue qui est contrôlée par le temps d'exposition ou le nombre de passages du faisceau à un même endroit (Figure 1.25) [34].

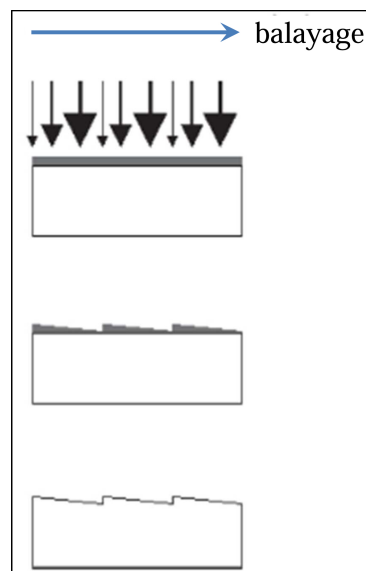


Figure 1.25 – Insolation d'un élément multiniveaux [3]

L'écriture directe par **faisceau d'électrons** consiste à balayer l'échantillon avec des électrons sur un substrat recouvert d'une résine électrosensible, en reproduisant le motif à réaliser (Figure 1.26) [42–44]. La fabrication du système pour ce type de besoin est très chère (trois fois plus chère que le système pour l'ablation laser [9]), la mise en œuvre doit s'effectuer sous vide. En revanche, la résolution peut atteindre des dimensions critiques

inférieures à 10 nm (grâce à la faible longueur d'onde du faisceau d'électrons). C'est pourquoi elle est principalement présente dans les laboratoires de recherche de pointe [43], mais peut tout de même être utilisée dans l'industrie pour la fabrication de masques optiques.

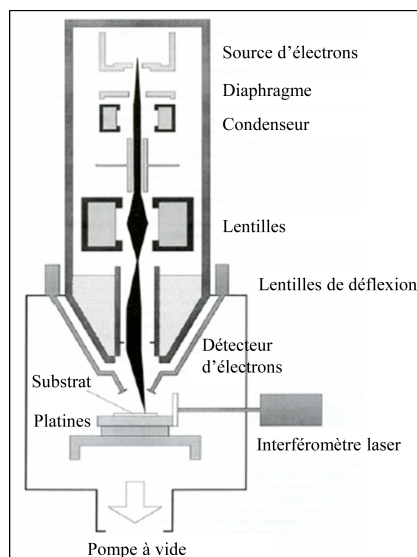


Figure 1.26 – Système d'écriture directe par faisceau d'électrons [9]

Il existe une seconde approche de la lithographie électronique qui consiste à utiliser les **électrons en projection** (SCALPEL : SCattering with Angular Limitation Projection Electron-beam Lithography). Cette technique fait intervenir un masque pour permettre la diffusion des électrons avec une limitation angulaire [47]. Cette méthode semblable à la lithographie optique par projection est développée dans le but de permettre son utilisation pour une production de masse. Elle est capable d'atteindre une résolution de 80 nm [48].

Quant au **faisceau d'ions focalisé**, il peut être employé pour usiner directement des microstructures dans des matériaux tels que le verre, le quartz et le silicium [34]. L'avantage par rapport aux électrons est que la diffusion des ions est plus faible dans la matière, ce qui est dû à leur masse effective considérable et leur forte section efficace d'interaction. Par conséquent, la pénétration des ions est très réduite et se produit dans une région bien définie, et cela d'autant plus que les ions sont lourds.

Le **faisceau laser** [49] balaye l'échantillon en y inscrivant le motif désiré et calculé pour générer la microstructure de l'EOD final (Figure 1.27). La résolution est moins bonne que celle que peuvent atteindre les faisceaux d'électrons et d'ions à cause de sa longueur d'onde d'émission plus élevée. Par contre, sa vitesse de traçage est plus élevée, ce qui influe sur le coût de production et la quantité d'éléments fabriqués. De plus, l'ablation laser peut aussi bien être utilisée avec des matériaux organiques (polymères) qu'inorganiques (verres) [34].

L'écriture directe par **rayons X** correspond à des rayons dont la longueur d'onde varie de 0,5 à 4 nm. Grâce à ces faibles valeurs, les rayons X dépassent les limites de la diffraction de la lithographie optique, permettant ainsi d'atteindre de meilleures résolutions (de l'ordre du nanomètre).

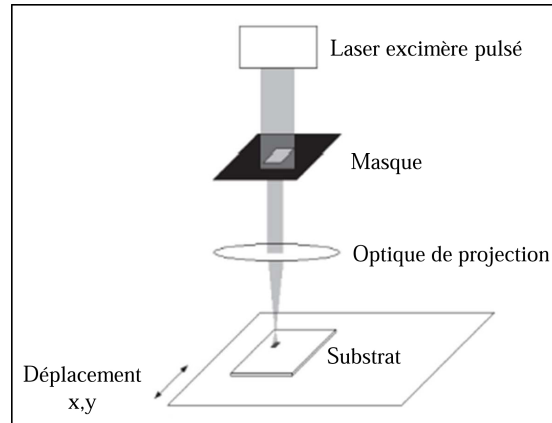


Figure 1.27 – Système d'écriture directe par un faisceau laser [50]

La vitesse d'écriture de ces techniques par mono-faisceau, dites point par point, est généralement extrêmement faible. Le temps de production est relativement long par rapport aux lithographies avec des masques en métal. Elle n'est donc pas adaptée pour la fabrication de grandes séries, mais plutôt pour le prototypage ou la production de petites séries, notamment des moules ou des masques avec une bonne résolution.

### III.2.5 L'écriture directe par masque reconfigurable

Pour remédier aux problèmes liés à la fabrication de masques, longue et coûteuse, et à la faible vitesse des systèmes d'écriture mono-faisceau, une méthode d'écriture directe grâce à un masque reconfigurable a été développée (Figure 1.28). Elle combine la photolithographie de projection et l'écriture directe par mono-faisceau pour augmenter les performances de la méthode [51].

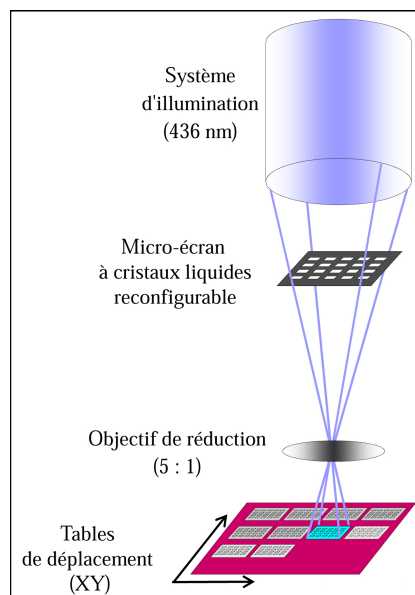


Figure 1.28 – Phototraceur à écriture directe massivement parallèle, avec un écran à cristaux liquides (LCD) comme masque reconfigurable

Pour cette méthode, il faut un appareil adéquat, tel qu'un phototraceur, également appelé photorépéteur, qui est massivement parallèle et doté d'un masque reconfigurable. Deux solutions possibles pour ce dernier sont un modulateur spatial de lumière à écran LCD (Liquid Crystal Display) ou une matrice de micro-miroirs DMD (Digital Micromirror Device) (Tableau 5). En particulier, ces deux systèmes ont été mis en place au Département Optique de Télécom Bretagne, l'un avec un écran LCD travaillant à 436 nm et l'autre avec une matrice DMD fonctionnant à 365 nm, pour la fabrication d'EODs [52].

Référence	Longueur d'onde de travail	Masque reconfigurable	Facteur de réduction	Précision du positionnement	Vitesse d'insolation	Dimension critique
Peng <i>et al.</i> 2003	visible	LCD	aucun	pas de plaques	90 s/insolation	1,5 $\mu\text{m}$
Chan <i>et al.</i> 2003	436 nm	DMD (TI)	1,7 $\times$ matrice de micro-lentilles	400 nm	0,7 mm <sup>2</sup> /h	1,8 $\mu\text{m}$
Gao <i>et al.</i> 2005	442 nm	DMD (TI)	8 $\times$	pas de plaques	60 s/insolation	3 $\mu\text{m}$
Institut Fraunhofer	308 nm	DMD 512 $\times$ 464 pixels	100 $\times$	150 nm	8 100 mm <sup>2</sup> /h	0,6 $\mu\text{m}$
Micronic Laser Systems	193 nm	DMD 2045 $\times$ 5120 pixels	300 $\times$	9 nm	2 560 mm <sup>2</sup> /h	0,02 $\mu\text{m}$

**Tableau 1.5 – Différents types de masques reconfigurables pour la lithographie par projection [52]**

Cette méthode permet également la fabrication d'EODs multiniveaux de manière simple, en modifiant le motif affiché par le masque reconfigurable. Cela peut être effectué par affichage de niveaux de gris sur l'écran ou de motifs binaires successifs, à condition d'utiliser les temps d'insolation adéquats pour contrôler la profondeur de gravure pour chaque niveau. De même que pour la photolithographie par projection, la limite de résolution des motifs inscrits avec cette technique est déterminée par le critère de Rayleigh. Afin d'améliorer la résolution des systèmes de lithographies par projection, les paramètres influant sur le critère de Rayleigh sont modifiés et réalisés dans les techniques de lithographies dites "émergentes".

### III.3 Les lithographies émergentes

Outre les méthodes classiques de lithographie présentées ci-dessus, ayant atteint un stade maîtrisé, tant en laboratoire qu'au niveau industriel, de nouvelles techniques sont en cours d'évolutions, que l'on peut nommer "lithographies émergentes". Elles ont déjà fait leurs preuves au niveau des laboratoires de recherche et sont en cours de développement pour une mise à profit dans les industries, comme indiqué par les prévisions de l'ITRS. Les prochaines méthodes décrites améliorent un ou plusieurs paramètres du critère de Rayleigh (ouverture numérique du système optique et/ou longueur d'onde d'écriture).

### III.3.1 La lithographie par immersion

La lithographie par immersion consiste à introduire un liquide entre la lentille de projection et le matériau photosensible, afin de modifier l'ouverture numérique d'un système type lithographie par projection [53, 54]. En effet, selon le critère de Rayleigh, pour obtenir une meilleure résolution, il faut par exemple, augmenter l'ouverture numérique. Le liquide peut être de l'eau (indice de réfraction 1,44 à  $\lambda = 193$  nm) ou des fluides à fort indice optique (1,8 à  $\lambda = 193$  nm). L'indice de l'eau (1,44) étant supérieur à celui de l'air (1), la résolution du système est améliorée, car cela réduit la longueur d'onde effective de 193 nm à 134 nm ( $\lambda_{effective} = \lambda/n$ ). Cette technique est largement employée pour les photorétroprojecteurs fonctionnant à 193 nm. Un autre avantage est qu'elle ne nécessite pas de source lumineuse particulière. En revanche, il faut prévoir le matériel spécifique pour appliquer le liquide et le retirer, afin d'éviter des problèmes tels que l'apparition de bulles dans le liquide, pouvant perturber l'image à insoler.

### III.3.2 La lithographie par double exposition

L'objectif de la lithographie par double exposition est d'augmenter la densité d'intégration en diminuant la densité des motifs à inscrire en une étape lithographique, puis d'effectuer deux insulations (Figure 1.29). Cela permet de diminuer l'ouverture numérique (NA), afin d'augmenter la résolution définie par le critère de Rayleigh [55]. L'étape de lithographie unique est alors remplacée par une succession de deux étapes lithographiques [56]. L'augmentation du nombre d'étapes et de masques est compensée par le fait qu'il n'est pas nécessaire d'investir dans de nouveaux systèmes d'exposition. Cette technique peut être mise en œuvre avec des systèmes de photolithographie par masque.

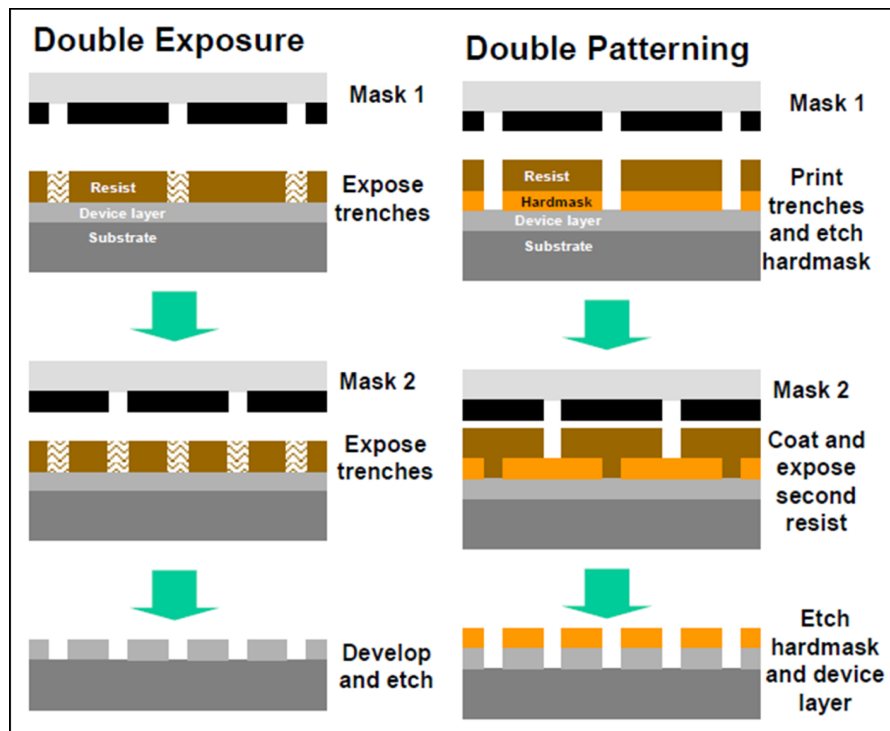


Figure 1.29 – Deux techniques d'approche de la méthode lithographique par double exposition [31]

### III.3.3 La lithographie extrême UV

Selon le critère de Rayleigh, un autre point pour améliorer la résolution est de diminuer la longueur d'onde. Ainsi, la lithographie extrême UV (ou EUV) est une technique de lithographie par projection, fonctionnant à des longueurs d'onde situées dans l'UV profond, c'est-à-dire allant de 10 nm à 120 nm [30]. De plus, des systèmes optiques à miroirs permettent d'obtenir une réduction des motifs du masque d'un facteur allant de 4 à 10 (Figure 1.30) [57]. Cependant, le faisceau émis ne peut délivrer qu'une faible énergie en comparaison avec d'autres techniques. C'est pourquoi aujourd'hui, cette technique n'est pas utilisée pour une production de masse [30], mais plutôt pour la recherche et le développement de nouveaux composants. De plus, ce système doit fonctionner sous vide pour éviter toute contamination et l'absorption par l'air [30].

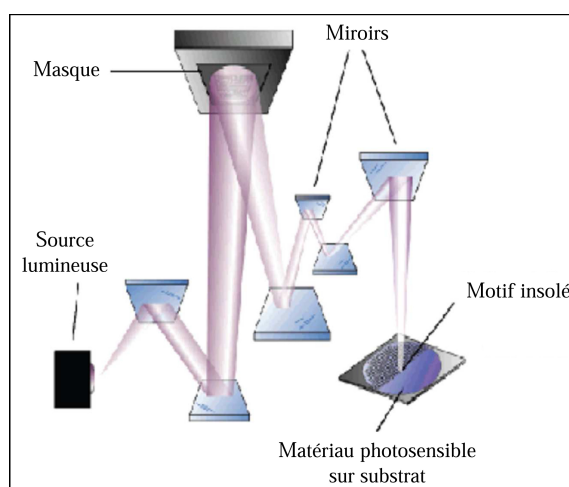


Figure 1.30 – Système de lithographie extrême UV [30]

### III.4 Les techniques de lithographie non conventionnelle

Le terme “lithographie non conventionnelle” englobe les techniques pour lesquelles un matériau photo- ou électrosensible n’est pas expressément requis. Ces techniques sont appelées : “soft lithography” (lithographie molle), “moulding” (moulage), “imprint” (impression) ou encore “embossing” (embossage). On distingue la lithographie par nano-impression, nano-impression inverse et nano-impression assistée par UV (UV-NIL). Elles permettent de réaliser des structures dont les dimensions latérales peuvent aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres [58–60].

La nano-impression ne nécessite pas de masque, mais met en jeu un moule contenant la microstructure à reproduire directement dans le matériau correspondant à l’EOD final. Le moule est pressé contre ce matériau qui épouse la forme du premier élément en remplissant ses cavités. Cette technique présente le grand avantage de ne pas requérir d’étape de développement, la microstructure de l’élément est directement obtenue après l’étape du moulage [61].

Pour le remplissage des moules, trois méthodes existent selon le matériau à mettre en œuvre et le moule utilisé (Figure 1.31) :

- le dépôt par coulage ou “casting” [62] ;
- l’estampage à chaud ou “hot embossing” [63] ;
- l’injection.

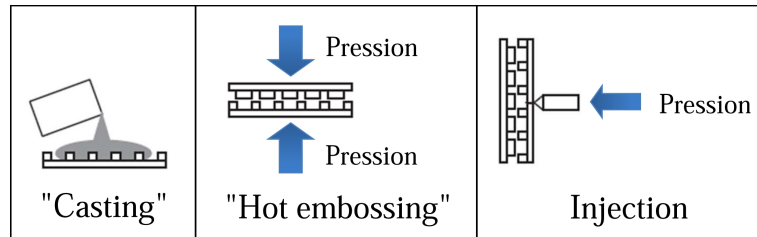


Figure 1.31 – Illustration des trois méthodes de remplissage de moules pour la nano-impression [11]

### III.4.1 La lithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression consiste à mouler un matériau présentant une viscosité relativement élevée, grâce à un contrôle précis de sa température (Figure 1.32). Pour cela, une énergie thermique est appliquée et le matériau se ramollit lorsque la température atteinte est supérieure à celle de sa transition vitreuse ( $T_g$ ). Ensuite, une pression est exercée par le moule contenant la microstructure à reproduire, afin d’imprimer les motifs dans le polymère ramolli. Après moulage et refroidissement, le polymère durcit et est séparé du moule. Il peut être directement utilisé comme objet ou comme masque pour le transfert des motifs par gravure ou par “lift-off”.

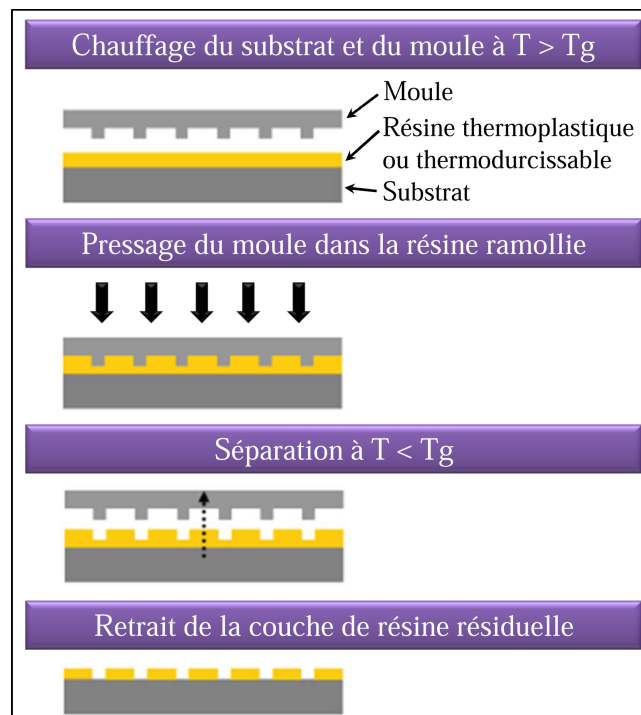


Figure 1.32 – Principe de la nano-impression thermique [64]



Dans cette technique, les matériaux les plus souvent utilisés sont des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. La technique de nano-impression est la variante miniaturisée du “hot embossing”.

### III.4.2 La lithographie par nano-impression inverse

La lithographie par nano-impression inverse est similaire à la nano-impression classique, sauf que le dépôt du matériau à microstructurer s’effectue sur le moule, pour être ensuite transféré sur son substrat de support (Figure 1.33).

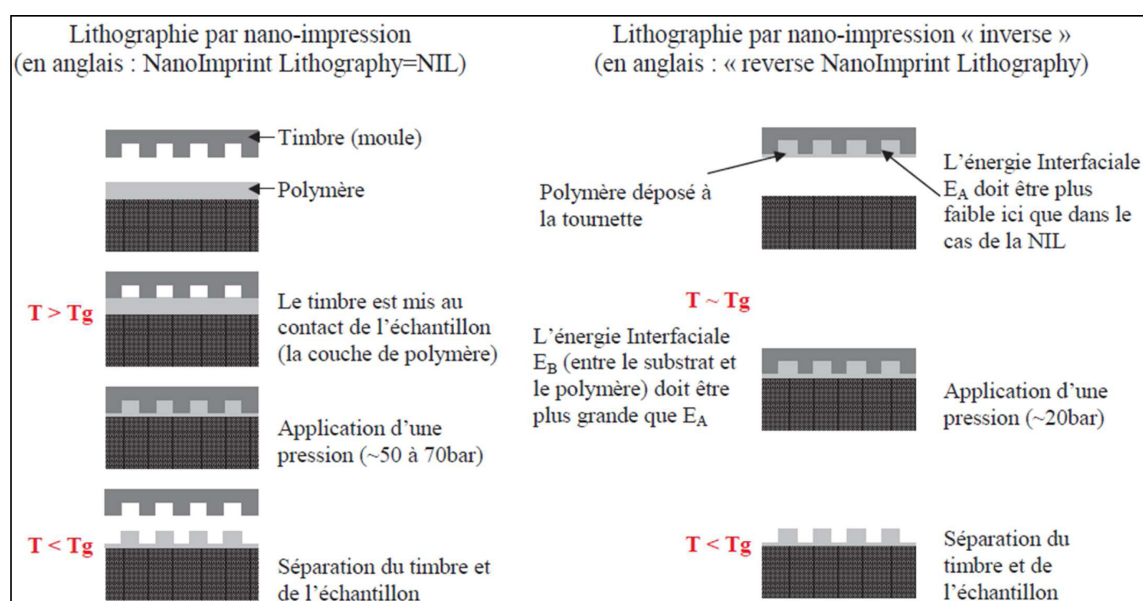


Figure 1.33 – Principe de la nano-impression inverse [11]

### III.4.3 La lithographie par nano-impression assistée par UV

La lithographie par nano-impression assistée par UV (UV Nano-Imprint Lithography = UV-NIL) est une technique consistant à effectuer un moulage et à polymériser le matériau par action d'un rayonnement UV qui le durcit (Figure 1.34). Les avantages sont que les matériaux utilisés sont initialement peu visqueux et que l'impression ne nécessite pas de chauffage. Ainsi, les pressions à appliquer sont plus faibles par rapport à celles de la nano-impression thermique [65, 66]. Cette méthode permet même un alignement à travers un moule transparent.

Il existe différentes manières de fabriquer le moule. Il est généralement en métal (nickel, chrome...), ce qui correspond à une grande résistance mécanique. Cependant, leur fabrication étant longue et chère, d'autres moules sont désormais utilisés, notamment des moules polymères en PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) [67].

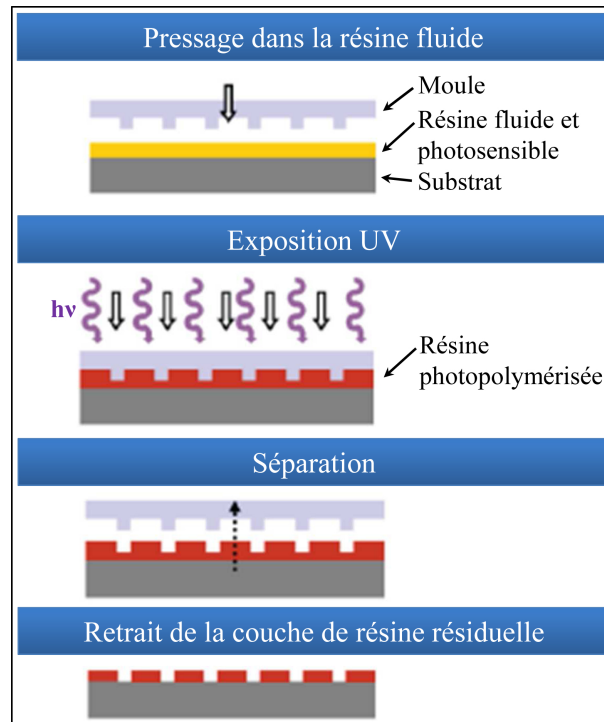


Figure 1.34 – Principe de la nano-impression assistée par UV [64]

L'évolution de ces techniques convergent toutes vers un objectif d'amélioration de la résolution des motifs à écrire dans le matériau, comme prévu par l'ITRS. Les systèmes de production deviennent donc de plus en plus complexes et chers à concevoir. Par conséquent, un autre enjeu d'un point de vue plus économique, concerne l'augmentation du rendement de production en améliorant le principe des méthodes déjà existantes, en termes de temps de fabrication et de simplicité de mise en œuvre par exemple.

## Conclusion

Chaque matériau et chaque technique, pouvant être mis en œuvre pour fabriquer un EOD précis, présentent leurs avantages et leurs inconvénients. Les choix doivent nécessairement reposer sur des compromis qu'il faut optimiser. Ils doivent prendre en compte le cahier des charges imposé par l'application, les moyens mis à disposition pour le fabriquer et donc des paramètres tels que le temps de fabrication maximal autorisé, la résolution à obtenir, ainsi que les propriétés du composant final à atteindre. C'est dans ce contexte que se situe cette thèse.

Pour les raisons explicitées dans les chapitres suivants, le travail de recherche ici présenté s'est tourné vers la fabrication d'EODs en photorésine par écriture directe, d'EODs en matériaux sol-gel hybrides par moulage et par écriture directe, ainsi que la création de réseaux dans des matériaux photopolymérisables par holographie (Tableau 1.6). Toutes les méthodes utilisées permettent d'accéder à la production d'EODs à bas coût, pour le prototypage et les petites séries. Sont ici considérés des matériaux optimisés et performants en termes de propriétés, de mise en œuvre ou de comportement photochimique.

Matériaux	Avantages	Méthodes de fabrication	Types d'EODs fabriqués	Description
Photorésines positives (SHIPLEY™, MICROPOSIT™ S1800™ G2)	Pas chères, simples à mettre en œuvre, propriétés convenables pour des applications en milieu peu hostile	Écriture directe massivement parallèle grâce au phototraceur à écran LCD fonctionnant à 436 nm	EODs binaires, multiniveaux, kinoforms, HSO	Chapitre 4
Matériaux sol-gel hybrides commercialisés (ORMOCER®s)	Propriétés performantes pour des applications exigeantes (transparence, stabilité thermique, tenue aux flux laser puissants), mise en œuvre moyennement complexe, mais simple pour la réplique	Micro/Nano-impression assistée par UV à partir d'un moule en photorésine	EODs binaires, multiniveaux, kinoforms, HSO	Chapitre 4
		Écriture directe massivement parallèle grâce au phototraceur avec une matrice DMD fonctionnant à 365 nm	EODs binaires, HSO	Chapitre 5
Matériaux photopolymérisables avec un système photo-amorceur à trois composants	Propriétés photo-chimiques performantes (vitesse et taux de polymérisation efficaces et élevés)	Holographie grâce à un laser Argon émettant à 514 nm	Réseaux en volume avec modulation de l'indice de réfraction	Chapitre 3

**Tableau 1.6 – Récapitulatif des méthodes de fabrication et des matériaux utilisés dans la thèse**

## Références bibliographiques

- [1] S. Martellucci and A. N. Chester. *Diffraction Optics and Optical Microsystems*. Plenum Press, 1997.
- [2] D. C. O'Shea, T. J. Suleski, A. D. Kathman, and D. W. Prather. *Diffraction Optics : Design, Fabrication, and Test*. SPIE Press, 2004.
- [3] S. Sinzinger and J. Jahns. *Microoptics*. Wiley-VCH, 1999.
- [4] R. E. Fischer and B. Tadic-Galeb. *Optical System Design*. SPIE Press, McGraw-Hill, 2000.
- [5] F. M. Dickey and S. C. Holswade. *Laser beam shaping : Theory and techniques*. Taylor & Francis Group, 2000.
- [6] M. Barge, H. Hamam, Y. Defosse, R. Chevallier, and J. L. de Bougrenet de la Tocnaye. Array illuminators based on diffractive optical elements. *Journal of Optics*, 27(4) :151, 1996.
- [7] W. Yu, K. Takahara, T. Konishi, T. Yotsuya, and Y. Ichioka. Fabrication of multilevel phase computer-generated hologram elements based on effective medium theory. *Applied Optics*, 39(20) :3531–3536, 2000.
- [8] O. Ripoll, V. Kettunen, and H. S. Herzig. Review of iterative Fourier-transform algorithms for beam shaping applications. *Optical Engineering*, 43(11) :2549–2556, 2003.
- [9] H. P. Herzig. *Micro-Optics : Elements, Systems and Applications*. Taylor & Francis, London, 1997.
- [10] S. Massenot. *Étude, modélisation et réalisation de composants diffractants : contribution à l'étude de matériaux accordables et application à l'enregistrement holographique de filtres résonants*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Télécommunication de Bretagne, 2006.
- [11] A. Maalouf. *Contribution à l'étude des procédés de réalisation de circuits intégrés optiques en matériaux polymères*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2007.
- [12] S. Obi. *Replicated Optical Microstructures in Hybrid Polymers : Process Technology and Applications*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2006.
- [13] J. Teyssier. *Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques*. PhD thesis, Université de Savoie, Annecy, 2004.
- [14] E. Tournadre-Lasseuguette. *Élaboration de nouveaux polymères photosensibles furaniques en vue de leur application sur plaques offset*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004.
- [15] I. Wang. *Matériaux organiques microstructurés et optique non linéaire : 1) Nanocristaux organiques en matrice sol-gel pour l'optique quadratique - 2) Polymérisation initiée par absorption à deux photons pour la microfabrication 3D*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2002.

- 
- [16] V. Monnier. *Élaboration et caractérisation structurale de nanocristaux moléculaires fluorescents inclus dans des couches minces sol-gel : Application à la réalisation de capteurs chimiques et biologique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.
  - [17] H. Goudket. *Étude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dopés par des colorants organiques : Applications à la réalisation de sources laser intégrées*. PhD thesis, Université Paris XI, 2004.
  - [18] J. Jabbour. *Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique-inorganique à base d'un époxyxilane : Application à la réalisation de circuits photoniques*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2007.
  - [19] J. Franc. *Élaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique*. PhD thesis, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2007.
  - [20] P. Smigielski. *Holographie industrielle*. Teknéa, Toulouse, 1994.
  - [21] W. S. Colburn. Review of materials for holographic optics. *Journal of Imaging Science and Technology*, 41 :443–456, 1997.
  - [22] T. A. Shankoff. Phase hologram in dichromated gelatin. *Applied Optics*, 7 :2101, 1968.
  - [23] R. A. Lessard and G. Manivannan. Holographic recording materials : an overview. *Proc. SPIE*, 2405 :2–23, 1995.
  - [24] S. Jradi, C. Crouxte-Barghorn, and C. Carré. Expanding the spatial resolution of acrylic films for data storage applications. *Proc. SPIE - Photonic Engineering*, 5827 :410–417, 2005.
  - [25] Malasy Gentet. Films & plaques ultimate. <http://shop.ultimate-holography.com>.
  - [26] A. Ibrahim, C. Ley, X. Allonas, O. I. Tarzi, A. Chan Yong, C. Carré, and R. Chevallier. Optimization of a photopolymerizable material based on a photocyclic initiating system using holographic recording. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11 :1682–1690, 2012.
  - [27] C. Carré, C. Heinis, C. Turck, and D. J. Lougnot. Applications of self-processing holographic polymers : With a view to improving multiple holographic data storage. *Proc. SPIE - Advanced Optical Data Storage : Materials, Systems, and Interfaces to Computers*, 3802 :93–99, 1999.
  - [28] F. Lagugné-Labarthet, T. Buffeteau, and C. Sourisseau. Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence and surface relief gratings on azobenzene containing polymer films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 :2654, 1998.
  - [29] P. Hariharan. *Optical Holography*. Cambridge University Press, 1984.
  - [30] F. Lazzarino. *Étude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nanoimpression*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2005.
  - [31] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). Lithography, 2011. <http://www.itrs.net/links/2011ITRS/2011Chapters/2011Lithography.pdf>.
-

- 
- [32] C. Vieu and D. Mailly. Les procédés de lithographie et de gravure. *Les nanosciences, 1. Nanotechnologies et nanophysique*, Ed. Belin, Paris, pages 26–60, 2006.
  - [33] K. Ronse. Optical lithography—a historical perspective. *Comptes Rendus Physique*, 7(8) :844 – 857, 2006.
  - [34] E. Neiss-Clauss. *Mise en forme de faisceaux de lasers de puissance dans le proche infrarouge par éléments diffractifs*. PhD thesis, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2007.
  - [35] E. Millon, J. Perriere, and E. Fogarassy. *Recent Advances in Laser Processing of Materials*. Elsevier, 2006.
  - [36] N. F. Borelli. *Microoptics Technology, 2nd ed.* Marcel Dekker, 2005.
  - [37] Y. Oppliger, P. Sixt, J. M. Stauffer, J. M. Mayor, P. Regnault, and G. Voirin. One-step 3D shaping using a gray-tone mask for optical and microelectronic applications. *Microelectronic Engineering*, 23(1-4) :449 – 454, 1994.
  - [38] A. V. Savegnago. *New organic-inorganic sol-gel resists for micro and nanoimprinting*. PhD thesis, Université de Padoue, Italie, 2011.
  - [39] H. Misawa, S. Juodkazis, A. Marcinkevicius, V. Mizeikis, A. Yamaguchi, H. Sun, and S. Matsuo. Laser micro-fabrication/manipulation of dielectric materials. In *International Symposium on Micromechatronics and Human Science*, pages 23–33, 2000.
  - [40] J. R. Salgueiro, V. Moreno, and J. Linares. Model of linewidth for laser writing on a photoresist. *Applied Optics*, 41(5) :895–901, 2002.
  - [41] H. Yu, B. Li, and X. Zhang. Flexible fabrication of three-dimensional multi-layered microstructures using a scanning laser system. *Sensors and Actuators A : Physical*, 125(2) :553–564, 2006.
  - [42] Y. M. Gueorguiev, K. G. Vutova, and G. M. Mladenov. A Monte Carlo study of proximity effects in electron-beam patterning of high- $T_C$  superconducting thin films. *Physica C*, 249 :187–195, 1995.
  - [43] K. Yamazaki, T. Yamaguchi, and H. Namatsu. Three-dimensional nanofabrication with 10-nm resolution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(8) :1111–1113, 2004.
  - [44] S.-Y. Lee and K. Anbumony. Analysis of three-dimensional proximity effect in electron-beam lithography. *Microelectronic Engineering*, 83(2) :336–344, 2006.
  - [45] T. Osipowicz, J. A. Van Kan, T. C. Sum, J. L. Sanchez, and F. Watt. The use of photon microbeam for the production of microcomponents. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 161-163 :83–89, 2000.
  - [46] N. Matsuzuka, Y. Hirai, and O. Tabata. A novel fabrication process of 3D microstructures by double exposure in deep x-ray lithography ( $d^2xrl$ ). *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(11) :2056, 2005.
  - [47] L.R. Harriot. Scattering with angular limitation projection electron beam lithography for suboptical lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15(6) :2130–2135, 1997.
-



- [48] H. C. Pfeiffer, R. S. Dhaliwal, S. D. Golladay, S. K. Doran, M. S. Gordon, T. R. Groves, R. A. Kendall, J. E. Lieberman, P. F. Petric, D. J. Pinckney, R. J. Quickle, C. F. Robinson, J. D. Rockrohr, J. J. Senesi, W. Stickel, E. V. Tressler, A. Tanimoto, T. Yamaguchi, K. Okamoto, K. Suzuki, T. Okino, S. Kawata, K. Morita, S. C. Suzuki, H. Shimizu, S. Kojima, G. Varnell, W. T. Novak, D. P. Stumbo, and M. Sogard. Projection reduction exposure with variable axis immersion lenses : next generation lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(6) :2840–2846, 1999.
- [49] D. Chanda. *Diffraction optics near-field laser lithography for fabrication of 3-dimensional periodic nanostructures*. PhD thesis, Université de Toronto, Canada, 2009.
- [50] Q. Peng, S. Liu, Y. Guo, B. Chen, J. Du, Y. Zeng, C. Zhou, and Z. Cui. Real-time photolithographic technique for fabrication of arbitrarily shaped microstructures. *Optical Engineering*, 42(2) :477–481, 2003.
- [51] M. V. Kessels, M. El Bouz, R. Pagan, and K. Heggarty. Versatile stepper based maskless microlithography using a liquid crystal display for direct write of binary and multilevel microstructures. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 6(3) :33002–12, 2007.
- [52] M. Kessels. *Technique et dispositif pour la photoinscription directe et massivement parallèle de structures sub-microniques (2D et 3D), Applications*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2008.
- [53] B. W. Smith, A. Bourov, Y. Fan, L. Zavyalova, N. Lafferty, and F. Cropanese. Approaching the numerical aperture of water - immersion lithography at 193 nm. *Proceeding SPIE*, 5377, 2004.
- [54] B. J. Lin. Optical lithography - Present and future challenges. *Comptes Rendus Physique*, 7(8) :858 – 874, 2006.
- [55] S. Lee, J. Byers, K. Jen, P. Zimmerman, B. Rice, N. J. Turro, and C. G. Willson. An analysis of double exposure lithography options. *Optical Microlithography XXI, Ed. Harry J. Levinson, Mircea V. Dusa, Proc. of SPIE*, 6924, 2008.
- [56] S.-M. Kim, S.-Y. Koo, and C.-M. Lim. Double patterning lithography for dram. *Solid State Technology*, 2006.
- [57] C. W. Gwyn, R. Stulen, D. Sweeney, and D. Attwood. Extreme ultraviolet lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 16(6) :3142–3149, 1998.
- [58] Y. Xia and G. M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28 :153–184, 1998.
- [59] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chemical Reviews*, pages 1823–1848, 1999.
- [60] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, and H. Wolf. Printing meets lithography : soft approaches to high-resolution patterning. *IBM Journal Research. & Development*, 45(5) :697–719, 2001.

- 
- [61] C. Acikgoz, M. A. Hempenius, J. Huskens, and G. J. Vancso. Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures. *European Polymer Journal*, 47(11) :2033–2052, 2011.
- [62] Y. Li, S. Minoru, and H. Kazuhiro. Micro-optical components based on silicon mold technology. *Optics and Lasers in Engineering*, 41 :545–552, 2004.
- [63] H.-D. Bauer, W. Ehrfeld, M. Harder, T. Paatzsch, M. Popp, and I. Smagliniski. Polymer waveguide devices with passive pigtail : an application of LIGA technology. *Synthetic Metals*, 115(1-3) :13–20, 2000.
- [64] P. Voisin. *Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.
- [65] Molecular imprints. <http://www.molecularimprints.com>.
- [66] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides. New approaches to nanofabrication : molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 105(4) :1171–1196, 2005.
- [67] C. Hubert. *Processus de migration moléculaire photo-induite en milieu polymère. Application à la réalisation de nanostructures organisées optiquement*. PhD thesis, Université Paris XI UFR Scientifique, 2003.
-



## Listes des figures et des tableaux

### Figures

1.1	Classification des éléments réfractifs [2] . . . . .	29
1.2	Exemples de réduction d'épaisseur d'éléments optiques, tels que le prisme (a) et la lentille (b) [3] . . . . .	30
1.3	Différents rôles remplis par les éléments optiques [2] . . . . .	30
1.4	Classification des éléments diffractifs [2] . . . . .	31
1.5	Lentille hybride réfractive/diffractive [1, 2] . . . . .	31
1.6	Représentation simplifiée de la fonction d'un EOD . . . . .	32
1.7	Illustration du principe de la diffraction [4] . . . . .	32
1.8	Exemples d'applications : lentille diffractive (a), correcteur de fronts d'onde (b) et correcteur pour test optique (c) [2] . . . . .	32
1.9	Exemple de conception de la microstructure d'un EOD par ordinateur . . . . .	33
1.10	Principe de l'algorithme itératif à transformées de Fourier pour la fabrication d'EODs [1, 2] . . . . .	34
1.11	Représentation des différents types d'EODs [2] . . . . .	35
1.12	Exemple d'équivalence d'une lentille pour différents types d'EODs [2, 4] . . . . .	36
1.13	Efficacités de diffraction du 1 <sup>er</sup> ordre obtenues en fonction du nombre de niveaux de l'EOD [2] (avec $N$ le nombre de niveaux et $\eta$ l'efficacité de diffraction) . . . . .	37
1.14	Principe de mise en œuvre des photorésines . . . . .	40
1.15	Fonctionnement des photorésines positives . . . . .	40
1.16	Fonctionnement des photorésines négatives . . . . .	41
1.17	Schématisation des différentes structures possibles des matériaux sol-gel hybrides de classe I [18] . . . . .	42
1.18	Molécule précurseur d'un matériau sol-gel hybride de classe II présentant deux fonctionnalités à ses extrémités [18] . . . . .	42
1.19	Extrait de la feuille de route de l'ITRS de 2011, avec Imm = Immersion, DP = Double Patterning, EUV = Extreme UV, MP = Multiple Patterning, ML2 = Maskless Lithography, DSA = Direct Self-Assembly [31] . . . . .	46
1.20	Différence entre le transfert idéal et celui réel du motif à insoler dans un matériau photosensible [32] . . . . .	47
1.21	Fabrication d'un élément à $2^N$ niveaux par une succession d'insolations à travers $N$ masques binaires [9] . . . . .	48
1.22	Représentation de masques à niveaux de gris contenant des trous microscopiques jouant le rôle d'un filtre spatial constitués par des petits trous de différentes tailles (a) et par des densités différentes de trous de dimensions identiques sur le masque (b) [37] . . . . .	49
1.23	Comparaison entre les montages de photolithographie par contact et de proximité [38] . . . . .	49
1.24	Montage de photolithographie par projection [38] . . . . .	50
1.25	Insolation d'un élément multinationaux [3] . . . . .	51
1.26	Système d'écriture directe par faisceau d'électrons [9] . . . . .	52
1.27	Système d'écriture directe par un faisceau laser [50] . . . . .	53
1.28	Phototraceur à écriture directe massivement parallèle, avec un écran à cristaux liquides (LCD) comme masque reconfigurable . . . . .	53
1.29	Deux techniques d'approche de la méthode lithographique par double exposition [31] . . . . .	55

---

1.30	Système de lithographie extrême UV [30] . . . . .	56
1.31	Illustration des trois méthodes de remplissage de moules pour la nano-impression [11] . . . . .	57
1.32	Principe de la nano-impression thermique [64] . . . . .	57
1.33	Principe de la nano-impression inverse [11] . . . . .	58
1.34	Principe de la nano-impression assistée par UV [64] . . . . .	59

---

## Tableaux

---

1.1	Exemples de matériaux utilisés pour la fabrication d'EODs [2] . . . . .	38
1.2	Comparaison générale entre les polymères et les verres pour la fabrication d'EODs . . . . .	39
1.3	Classification des matériaux sol-gel hybrides [18] . . . . .	41
1.4	Tableau des caractéristiques des matériaux utilisés comme supports holographiques (avec "R" = Réutilisable) . . . . .	43
1.5	Différents types de masques reconfigurables pour la lithographie par projection [52] . . . . .	54
1.6	Récapitulatif des méthodes de fabrication et des matériaux utilisés dans la thèse . . . . .	60

---



## Chapitre 2

# Méthodes opératoires et techniques de caractérisation

### Sommaire

Introduction . . . . .	<b>70</b>
I Méthodes opératoires et conditions expérimentales . . . . .	<b>71</b>
I.1 Nettoyage des substrats en salle blanche . . . . .	71
I.2 Préparation des échantillons . . . . .	72
I.2.1 Dépôt de films minces par spin-coating . . . . .	72
I.2.2 Fabrication de cellules pour enregistrement holographique . . . . .	73
II Techniques de caractérisation . . . . .	<b>74</b>
II.1 Microscopie optique . . . . .	74
II.2 Microscopie interférométrique . . . . .	75
II.3 Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	77
II.4 Ellipsométrie . . . . .	80
II.5 Spectrophotométrie UV-visible-NIR . . . . .	84
II.6 Montage optique laser . . . . .	86
Conclusion . . . . .	<b>87</b>
Références bibliographiques . . . . .	<b>89</b>
Listes des figures et des tableaux . . . . .	<b>90</b>

## Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter toutes les méthodes opératoires, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées pour les éléments optiques diffractifs (EODs) fabriqués, leurs avantages et leurs limitations, pour permettre de comprendre les résultats obtenus et présentés dans les chapitres suivants. Afin d'obtenir des EODs de bonne qualité sans poussière, la préparation des échantillons se fait en salle blanche et doit être minutieuse. C'est pour cela que des *protocoles de nettoyage des substrats et de préparation des échantillons* ont été établis. Après microstructuration par divers procédés de fabrication, les reliefs créés dans les matériaux sont observés par *différentes techniques à l'échelle microscopique*, voire sub-micrométrique. Cela permet notamment de vérifier que la structure obtenue est bien celle souhaitée. Ensuite, l'analyse des propriétés optiques et physico-chimiques permet de déterminer les performances et de connaître le comportement des composants lors de leur utilisation. Ceci est l'objet d'études mettant à profit l'*ellipsométrie* et la *spectrophotométrie*. Enfin, d'un point de vue fonctionnel, il est primordial de *mesurer le rendement de diffraction* des microstructures créées, afin de juger de leur efficacité en tant qu'éléments diffractants. Les différentes méthodes utilisées sont récapitulées dans le Tableau 2.1.

Type	Désignation	Applications	Caractéristiques	Lieu
Méthodes opératoires et conditions expérimentales				
Préparation en salle blanche	Nettoyage des substrats	Protocole pour obtenir la mouillabilité	À respecter	Brest
	Préparation des échantillons	- Dépôt par spin-coating pour la photolithographie - Fabrication de cellules pour l'enregistrement holographique	À respecter	Brest
Techniques de caractérisation				
Caractérisation structurelle	Microscopie optique	Observation des microstructures au $\mu\text{m}$ près	Observation sur une grande zone	Lorient Brest
	Microscopie interférométrique	Mesure de l'épaisseur de la couche à $\pm 10$ nm près et observation des microstructures au $\mu\text{m}$ près	Mesure rapide (quelques sec)	Brest
	Microscopie à force atomique (AFM)	Mesure de l'épaisseur de la couche à l'Angström près et observation des microstructures à 10 nm près	Mesure lente (quelques min)	Lorient
Caractérisation des propriétés	Ellipsométrie	Mesures de l'indice de réfraction, de l'épaisseur de la couche et de la température de transition	Mesure indirecte Connaissance des modèles physiques	Lorient
	Spectrophotométrie UV-visible-NIR	Mesure des spectres de transmission et d'absorbance	Mesure pour chaque longueur d'onde	Lannion
Caractérisation fonctionnelle	Montage optique laser	Mesure du rendement de diffraction	Mesure pour une longueur d'onde	Brest
	Spectrophotométrie UV-visible-NIR	Mesure du rendement de diffraction	Mesure simultanée pour plusieurs longueurs d'onde	Brest

**Tableau 2.1 – Choix des méthodes et des techniques utilisées au cours des travaux de la thèse**

## I Méthodes opératoires et conditions expérimentales

Pour la fabrication d'EODs, il est important que les éléments ne présentent aucune impureté de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière, pouvant nuire à la diffraction et empêcher d'obtenir les performances de la figure de diffraction souhaitées. C'est pourquoi la réalisation de ces composants, notamment le nettoyage des substrats, doit se faire dans une salle blanche, dont l'air est filtré et renouvelé en continu. De plus, les matériaux utilisés étant photosensibles à certaines longueurs d'onde, les dépôts et la préparation des mélanges photopolymérisables doivent s'effectuer sous lumière actinique, option présente dans les salles blanches.

### I.1 Nettoyage des substrats en salle blanche

Pour déposer sur un substrat servant de support un matériau fluide, tel que la photorésine, les matériaux photopolymérisables ou les ORMOCER<sup>®</sup>s, il faut que la surface du substrat présente une bonne mouillabilité afin que le matériau y adhère bien. En effet, s'il n'y a pas mouillabilité, le produit n'y reste pas et glisse [1]. Il est donc très important d'assurer une bonne mouillabilité et de nettoyer correctement les substrats. Pour cela, un protocole précis a été établi, afin d'obtenir une mouillabilité correcte des substrats (verre, silice et silicium) et éviter d'éventuels problèmes de reproductibilité. Déposée sur une surface solide (S), une goutte de liquide (L) subit trois tensions superficielles au point M ( $\gamma_{GS}$ ,  $\gamma_{GL}$ ,  $\gamma_{LS}$ , avec G pour Gaz) et forme un angle de contact  $\theta$  (Figure 2.1).

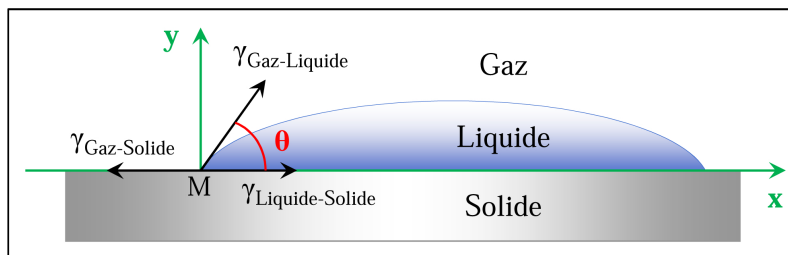


Figure 2.1 – Schéma d'une goutte déposée sur un substrat [1]

À l'équilibre, trois cas sont envisageables [1] :

- si  $-1 < \cos \theta < 0$ , soit  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , il n'y a pas la mouillabilité (Figure 2.2-a) ;
- si  $0 < \cos \theta < 1$ , soit  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , il y a mouillabilité (Figure 2.2-b) ;
- si  $\cos \theta > 1$  (mathématiquement impossible, mais réalisable physiquement), le point M n'existe pas et le liquide mouille toute la surface du substrat (Figure 2.2-c).

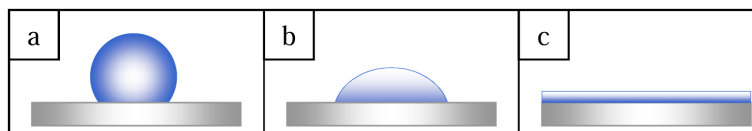


Figure 2.2 – Les trois cas de mouillabilité d'une goutte déposée sur un substrat

Le critère imposé pour notre fabrication est une mouillabilité de l'eau désionisée (DI) sur la surface de la plaque fixée à 100%, ce qui correspond au troisième cas.

Le protocole établi impose tout d'abord, de nettoyer les substrats dans un bac à ultrasons contenant 10 mL de DECON®90 (savon chimique) dilué dans environ 1,5 L d'eau DI pendant 20 min à 55°C. Les plaques sont ensuite rincées dans un bain d'eau DI, puis à l'acétone et enfin à l'isopropanol. Après séchage du substrat à l'air comprimé, la mouillabilité est testée en versant de l'eau DI sur chaque face du substrat.

Lorsque la plaque est tenue verticalement et que l'eau reste sur toute la surface, l'énergie de surface est élevée et la mouillabilité est bonne. En revanche, si l'eau s'en détache en laissant des gouttes qui glissent le long de la surface, l'énergie de surface est faible et la mouillabilité est mauvaise. Dans ce cas, le protocole de nettoyage est répété jusqu'à obtenir une mouillabilité de 100%. Lorsque le test est validé, le substrat est séché à l'air comprimé, puis placé sur la plaque chauffante à 110°C pendant 10 min afin d'éliminer l'eau résiduelle.

## I.2 Préparation des échantillons

### I.2.1 Dépôt de films minces par spin-coating

Les dépôts de films minces sur leur substrat (verre, silice ou silicium) se font par spin-coating à l'aide d'une tournette ou "spin-coater" (Figure 2.3). Cette technique est utilisée pour déposer des couches de photorésine et d'Ormocomp sur les substrats avant leur microstructuration par photolithographie. Elle consiste à appliquer une force centrifuge sur le matériau liquide déposé au centre du substrat, en faisant tourner le substrat à une vitesse contrôlée. Grâce à cette force, le matériau s'étale de façon uniforme sur la surface de la plaque et le surplus est éliminé en étant rejeté par les bords du substrat.



Figure 2.3 – Les deux tournettes utilisées pendant la thèse

Les paramètres modifiables de la tournette sont la vitesse de rotation, l'accélération pour atteindre cette vitesse et le temps de rotation. La principale caractéristique de cette méthode est que, plus la vitesse de rotation est élevée, plus fine est la couche déposée. Par conséquent, il est possible de contrôler précisément l'épaisseur de la couche de matériau à déposer en traçant la courbe de calibration de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation de la tournette. À noter qu'à cause des effets de bords, la couche est plus épaisse près des bords des substrats, sur environ 5 mm, ainsi que dans les coins des substrats carrés. Par conséquent, durant les expériences, les matériaux sont systématiquement microstructurés au centre des échantillons.

### I.2.2 Fabrication de cellules pour enregistrement holographique

La préparation des échantillons pour une microstructuration par enregistrement holographique est différente de la précédente. En effet, en photolithographie, la mise en œuvre se fait généralement dans le plan horizontal. Le matériau déposé est bien stable sur le substrat durant tout le procédé de fabrication. En revanche, en holographie, l'enregistrement se fait généralement en positionnant l'échantillon verticalement. Par conséquent, le dépôt d'un matériau liquide sur une surface n'est plus possible, car il peut couler et donc se déplacer pendant la mise en place de l'échantillon sur son support et lors de l'enregistrement. Cela représente un inconvénient pour la microstructuration du matériau, à moins qu'il ne soit possible de laminer le matériau entre deux substrats. C'est notre cas puisque deux substrats en verre sont mis en jeu de façon à ne pas avoir de diffusion d'oxygène dans le polymère lors de l'enregistrement. C'est donc par capillarité que la formulation adhère à chaque surface.

Pour fabriquer les cellules supports pour le matériau d'enregistrement holographique, deux substrats en verre sont collés face à face avec un certain espacement de 20, 50 ou 100  $\mu\text{m}$  (Figure 2.4-a). Cet espacement est contrôlé par l'intermédiaire de billes de verre ayant un diamètre bien défini et qui sont mélangées à une colle photopolymérisable (NOA68 de Norland Products [2]). Pour cela, deux traits de ce mélange sont placés sur deux bords opposés d'un substrat à l'aide d'une seringue pneumatique (Figure 2.4-b). Ensuite, la formulation y est insérée à travers la fente (Figure 2.4-c).

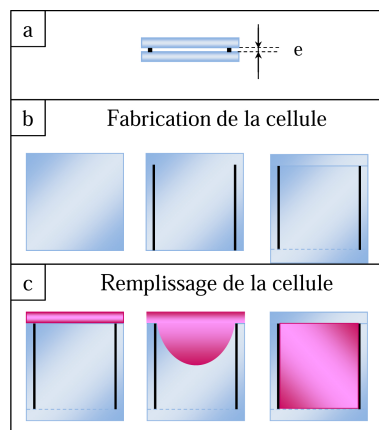


Figure 2.4 – Étapes de préparation d'un échantillon pour enregistrement holographique

L'assemblage des deux plaques est effectué à l'aide d'une machine qui permet de positionner un substrat par rapport à l'autre et de presser l'ensemble, afin d'étaler uniformément le mélange {colle+billes}. La colle utilisée étant photopolymérisable dans l'UV, le système est alors irradié à 365 nm, ce qui permet de maintenir efficacement les deux plaques parallèles et à une distance de l'une à l'autre fixée par les billes. Après assemblage, la cellule est chauffée à 50°C pendant 15 min, pour ensuite faciliter l'écoulement par capillarité du matériau entre les deux substrats. Le mélange photopolymérisable pour l'enregistrement holographique est déposé entre les deux plaques au niveau du décalage des plaques prévu à cet effet, où il est stocké en attendant sa descente dans la cellule. L'échantillon est tenu à la verticale lors du remplissage. La gravité et les forces de capillarité permettent ainsi au matériau de s'écouler à travers la cellule, ce qui prend un certain temps selon la viscosité du matériau (entre 10 et 30 min en général).



## II Techniques de caractérisation

### II.1 Microscopie optique

Deux microscopes optiques ont été utilisés au cours du projet : un en salle blanche à Télécom Bretagne “Reichert-Jung Polyvar MET” et un autre à l’UBS Lorient “Olympus AX70 Provis”. Ils sont chacun équipés de cinq objectifs :  $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$ ,  $\times 50$  et  $\times 100$ . Leur principe de fonctionnement est le même. Celui qui nous a permis de collecter les images observées et qui est décrit dans la suite est le second. Avec ce type d’appareil, il est possible de faire des observations simples et rapides d’échantillons, à l’échelle de quelques micromètres. Le microscope optique est composé (Figure 2.5) :

- d’un socle stable pour maintenir les éléments (4) ;
- d’un porte-échantillon (10) dont le déplacement s’effectue à l’aide de vis (5) ;
- de deux sources lumineuses éclairant l’objet (une pour le mode en transmission et l’autre pour celui en réflexion) (1 et 2) ;
- de deux vis de réglage pour faire la mise au point (fin et grossier) (6) ;
- de différents objectifs servant à agrandir l’image (8 et 9) ;
- d’un oculaire permettant de projeter l’image à l’infini visible à l’œil nu (11) ;
- d’un tube reliant l’objectif à l’oculaire (12) ;
- d’une caméra reliée à l’ordinateur (7) ;
- d’un logiciel “Stream Essentials” permettant d’acquérir les images (3).

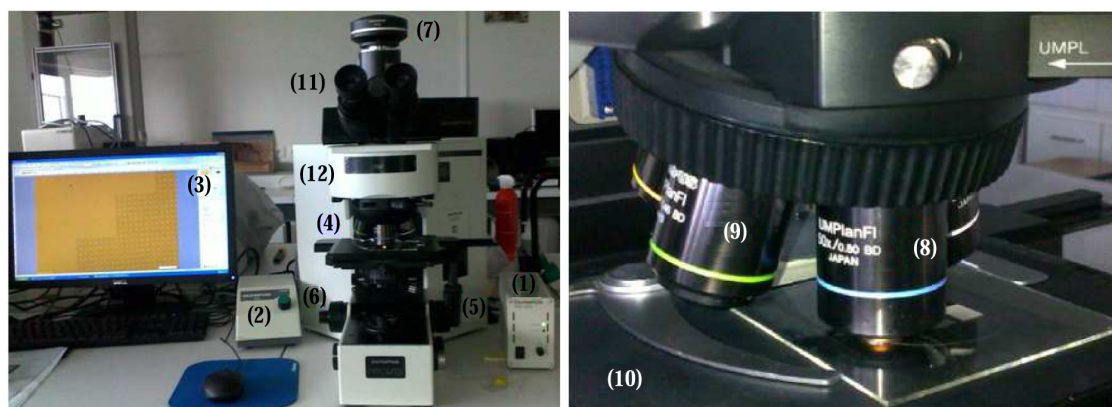


Figure 2.5 – Composition du microscope “Olympus AX70 Provis”

L’objet (AB) à visualiser est posé sur le porte-échantillon et déplacé jusqu’à voir la zone d’étude souhaitée. Le microscope permet de créer une image à l’infini grâce à la mise au point de l’appareil, de manière à ajuster l’image agrandie (A’B’) dans le plan focal de l’oculaire (Figure 2.6). Différents diaphragmes peuvent être placés de façon à limiter l’éclairement et, ainsi, les mesures parasites provenant de la lumière diffusée par les autres parties de l’objet [3]. Le microscope est généralement caractérisé par (Figure 2.7) [4] :

- sa résolution, de l’ordre du micromètre dans le plan de l’échantillon ;
- son grandissement linéaire selon l’objectif utilisé et donné par la relation :  $\gamma = A'B'/AB$ , avec AB la dimension de l’objet (AB) et A’B’ celle de l’image (A’B’) ;
- sa puissance, exprimée en dioptries telle que :  $P = \alpha'/AB$ , avec  $\alpha'$  l’angle sous lequel l’œil peut voir l’image (A’B’) à travers le microscope et AB la dimension de l’objet (AB) ;
- son grossissement  $G = \alpha'/\alpha$  avec  $\alpha'$  l’angle sous lequel l’œil peut voir l’image (A’B’) à travers le microscope et  $\alpha$  l’angle sous lequel l’œil nu voit l’objet.

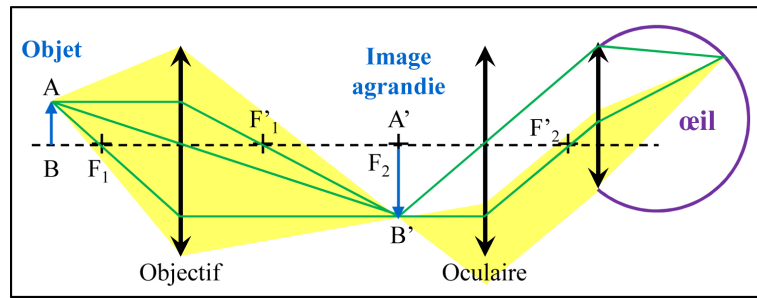


Figure 2.6 – Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un microscope optique

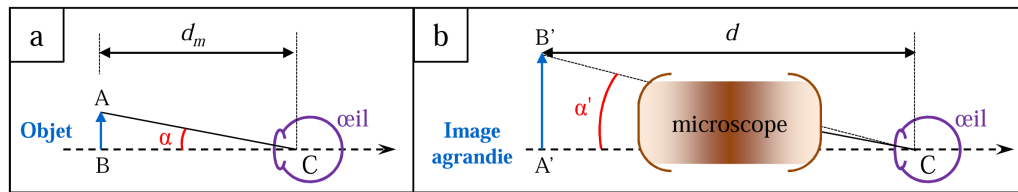


Figure 2.7 – (a) Objet vu à l'œil nu sous un angle  $\alpha$  et à une distance  $d_m = 25$  cm et (b) Image de l'objet vue à travers un microscope sous un angle  $\alpha'$  et à une distance  $d$  [4]

## II.2 Microscopie interférométrique

Le microscope interférométrique de l'étude est un "NIKON OPTIPHOT 100S", équipé d'objectifs interférentiels de Mirau  $\times 10$  et  $\times 50$  et utilisé en lumière polychromatique [5]. Il est basé sur un microscope optique auquel est incorporé un interféromètre (Figure 2.8).

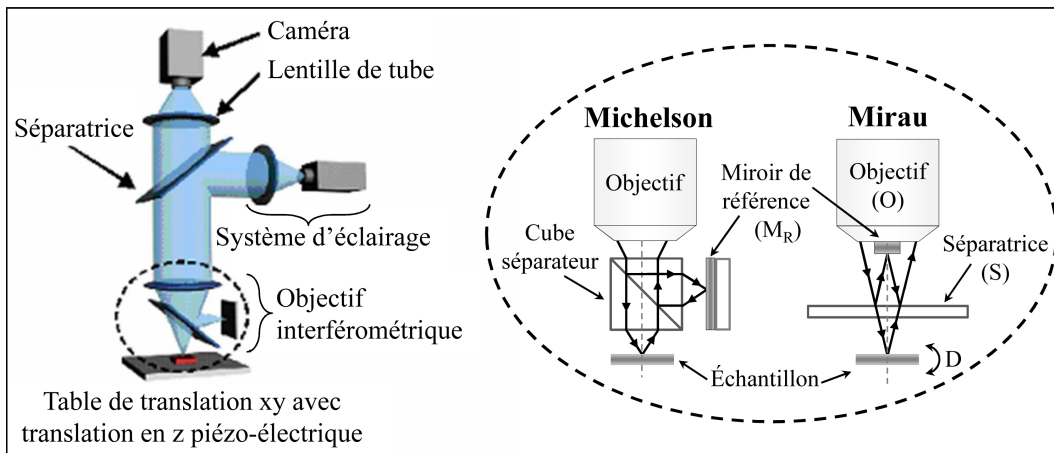


Figure 2.8 – Schéma d'un microscope interférométrique [6]

En plus des observations accessibles avec un microscope optique dans le plan de l'échantillon (en  $x$  et  $y$ ), le microscope interférométrique permet d'accéder à des mesures quantitatives selon l'axe vertical  $z$  par analyse des modifications observées dans l'interférogramme [7, 8]. Cette figure, enregistrée par une caméra CCD, provient de la recombinaison du faisceau de référence et du faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon, grâce à un objectif interférométrique [6–8]. Un élément piézo-électrique, associé à l'objectif, permet d'effectuer des déplacements selon l'axe vertical.

L'interférogramme est constitué de franges uniformes et parallèles les unes aux autres lorsque la surface de l'échantillon est plane. En revanche, il présente un décalage local des franges d'interférence lorsqu'il y a des variations de hauteur (Figure 2.9).

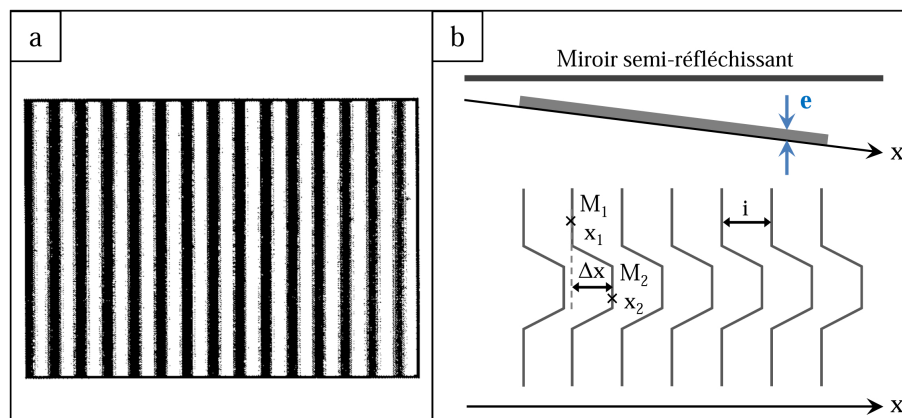


Figure 2.9 – Interférogramme d'une surface plane (à gauche) et modifications des franges dues à une variation de hauteur (à droite) [8]

Dans notre étude, l'objectif interférométrique utilisé est un objectif de type Mirau. Son principe est basé sur celui de l'interféromètre de Michelson réglé en coin d'air (Figure 2.10). Dans ces conditions, il y a création d'interférences rectilignes d'égale épaisseur, parallèles entre elles et à l'arête du coin d'air [7, 8].

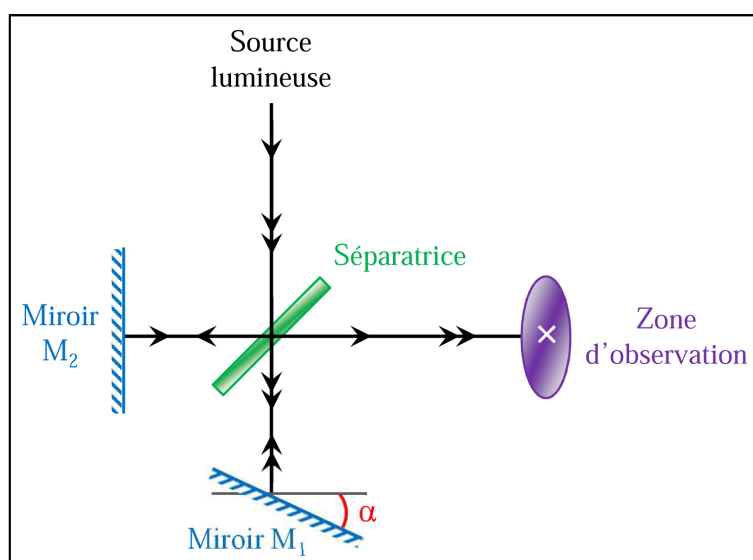


Figure 2.10 – Interféromètre de Michelson réglé en coin d'air [8]

Sur la Figure 2.8, après avoir traversé l'objectif de Mirau (O), le faisceau incident est séparé en deux par un miroir semi-réfléchissant, jouant le rôle de séparatrice (S). Les rayons réfléchis par le miroir (M) sont renvoyés sur le miroir de référence ( $M_R$ ) placé sur l'axe optique de l'objectif, tandis que les rayons transmis par la séparatrice (S) éclairent l'échantillon et sont ensuite réfléchis par sa surface. Au niveau de la séparatrice (S), les rayons des deux faisceaux se recombinaient pour former la figure d'interférences reconstruite.

dans le plan image du microscope. Le réglage en coin d'air s'effectue grâce à l'inclinaison de l'échantillon selon la direction (D) à l'aide de molettes placées sur le porte-échantillon. Cela permet également de modifier l'espacement et la largeur des franges créées [7, 8]. Plus ces paramètres sont grands, plus précise est la mesure.

Le microscope interférométrique utilisé dans notre étude est directement relié à une caméra et au logiciel "PROFILO". Cela permet de faciliter les mesures des profils (à quelques  $\mu\text{m}$  près en  $x$  et  $y$ ) et des hauteurs (à  $\pm 10$  nm près en  $z$ ) des motifs, ainsi que de visualiser et conserver les images observées en 2D et 3D [5]. C'est une méthode de caractérisation non destructive et rapide. En pratique, une rayure est tracée dans le matériau, jusqu'au verre, à l'aide d'un scalpel, afin de mesurer l'épaisseur de la couche déposée.

Cette méthode présente tout de même des limitations optiques, notamment des mesures d'artefacts dues à des pentes trop raides ou à la présence de résidus de quelques nanomètres. En effet, la mesure étant effectuée en réflexion, tout se passe correctement sur les surfaces horizontales. Par contre, lorsque la lumière rencontre un flan, c'est-à-dire une face verticale, la réflexion sur le bord ne se fait pas correctement pour être ensuite bien analysée.

### II.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Pour caractériser des éléments dont les dimensions sont latéralement inférieures au micromètre et verticalement à quelques nanomètres, la microscopie optique ne suffit plus. Une méthode plus performante est nécessaire. Diverses solutions existent, chacune présentant ses avantages et ses limitations [7, 9, 10]. La méthode retenue dans le cadre de ce travail est la microscopie à force atomique (AFM - Atomic Force Microscopy). L'avantage de ce type de microscopie est la possibilité de faire des mesures sur tout type de matériau et dans les conditions usuelles, comparé au microscope électronique à balayage - MEB (matériau en métal ou recouvert d'une couche de métal, sous vide) et au microscope à effet tunnel - STM (matériau métallique ou semi-conducteur) [8, 9]. En AFM, il n'est pas nécessaire de métalliser les surfaces non conductrices, ce qui permet d'effectuer des mesures sur des matériaux polymères notamment, utile pour notre cas d'étude. C'est une technique de microscopie à sonde locale qui repose sur la mesure des forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Il est ainsi possible de caractériser une surface : du point de vue relief de l'échantillon, de ses propriétés mécaniques, électrostatiques ou encore magnétiques.

Le principe de l'AFM consiste à déplacer une sonde de taille nanométrique à proximité de la surface considérée et à mesurer les interactions locales entre les deux, en fonction du déplacement de la sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe ultra-fine solidaire d'un micro-levier flexible, également appelé "cantilever" (Figure 2.11). Le matériau et la géométrie du système levier/pointe confèrent à la sonde des caractéristiques mécaniques dont les grandeurs remarquables sont la masse effective de l'ensemble et la raideur du levier.

Pendant la mesure, la pointe balaye l'échantillon. Sous l'effet des forces d'interaction (Figure 2.12) entre la pointe et la surface analysée (répulsives ou attractives, électrostatiques, magnétiques, de capillarité, etc.), le levier, jouant le rôle de ressort, subit des flexions verticales plus ou moins importantes, détectées par un dispositif optique relié à une électronique appropriée [9, 10].

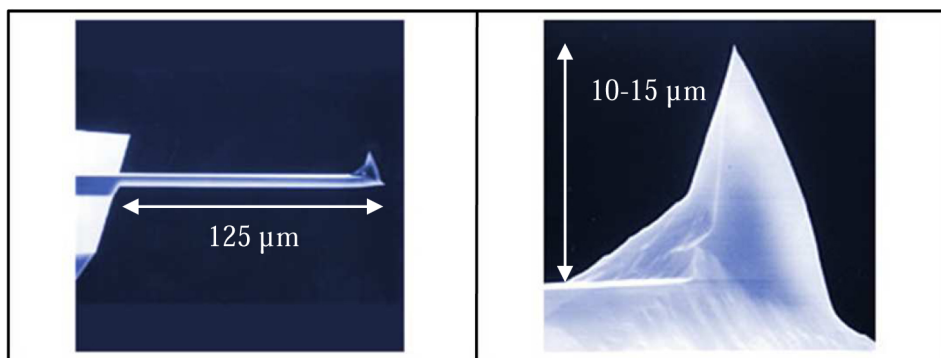


Figure 2.11 – Exemple de pointe et de levier mis en œuvre dans un AFM [11]

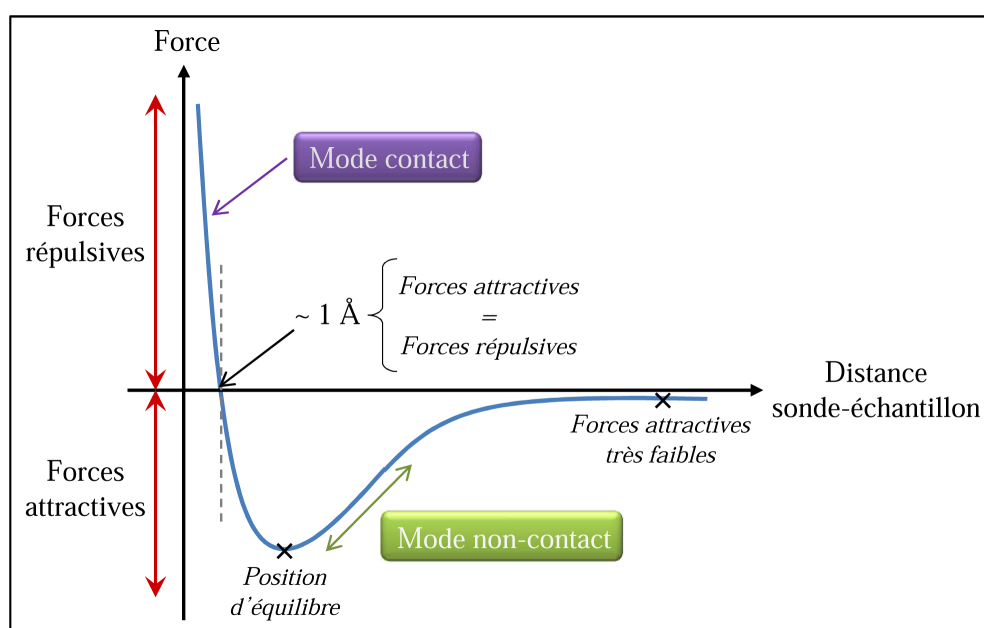


Figure 2.12 – Forces d'interaction mises en jeu en fonction de la distance pointe-échantillon

Selon les forces d'interaction et le matériau à analyser, trois approches de mesure peuvent être envisagées (Tableau 2.2) [7–10].

Mode	Distance pointe-échantillon	Principe de mesure	Forces d'interaction mises en jeu	Informations fournies	Avantages & Inconvénients
Mode contact	$d < 1 \text{ nm}$	Déflexion et torsion du levier	Forces courte portée : friction (adhésion, glissement) Répulsion	Topographie (rugosité) Gradient de forces courte portée	Meilleure résolution, faibles reliefs, échantillons durs, endommagements surface
Mode "tapping" <sup>TM</sup> Contact intermittent	$d$ variable	Oscillation forcée du levier à la fréquence de résonance par un élément piézo-électrique	Forces longue et courte portée selon la fréquence d'oscillation	Topographie, propriétés mécaniques de la surface	Tout type de matériaux (mous tels que les polymères), hauteur réglable par asservissement, non destructif
Mode non-contact	$d > 1 \text{ nm}$	Oscillation forcée du levier à la fréquence de résonance par un élément piézo-électrique	Force longue portée : attraction Van der Waals, capillarité, magnétique, électrostatique	Gradient de forces longue portée	Résolution moins bonne, fréquence réglable par asservissement, non destructif en général

**Tableau 2.2 – Description des trois principaux modes de fonctionnement d'un AFM**

La méthode utilisée dans notre cas est le mode "tapping"<sup>TM</sup> (Figure 2.13). Elle consiste à appliquer une oscillation grâce à un élément piézo-électrique, avec une fréquence proche de celle de la résonance du cantilever (légèrement plus faible) et une grande amplitude (supérieure à 20 nm). Cela permet à la pointe de traverser les deux zones de forces d'interaction : attractives et répulsives. Dans ce cas, la pointe touche l'échantillon de manière intermittente, ce qui permet de ne pas endommager la surface.

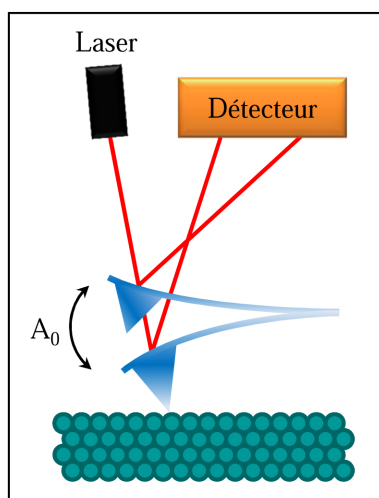


Figure 2.13 – Illustration du principe de fonctionnement d'un AFM en mode "tapping"<sup>TM</sup>



Lors de l'analyse, les interactions mises en jeu entre la pointe et l'échantillon modifient la résonance du levier, ce qui se traduit par un changement des caractéristiques de l'oscillation : l'amplitude et la phase. Lorsque la pointe rencontre une bosse à la surface de l'échantillon, l'amplitude diminue et, inversement, lorsqu'il y a un creux, l'amplitude augmente. Ces modifications sont ici mesurées grâce à un faisceau laser projeté sur le levier, puis réfléchi vers un photodétecteur quatre quadrants [7, 9, 10]. Le signal reçu par le détecteur est analysé et envoyé dans une boucle d'asservissement rétroactive, permettant de garder une amplitude constante en ajustant la distance pointe-échantillon. C'est cette information qui est ensuite traduite pour accéder à la topographie de l'échantillon.

L'AFM utilisé est un "Caliber" de la marque "Veeco" (Figure 2.14-a), se trouvant à l'UBS Lorient. Il est équipé d'une pointe en silicium, solidaire d'un levier en silicium (Si) dopé à l'antimoine (Sb). Il est contrôlé par ordinateur grâce au logiciel "SPMLab" qui permet d'effectuer les différents réglages d'approche de la pointe AFM et de visualiser en temps réel les données lors de l'acquisition des images (Figure 2.14-b). Dans notre étude, quatre images sont acquises (courbe de hauteur à l'aller de la pointe et celle au retour de la pointe, la phase et l'amplitude). De plus, le logiciel "Win TV 2000" permet de visualiser la pointe et de régler le laser sur le levier avant d'effectuer la mesure (Figure 2.14-c).

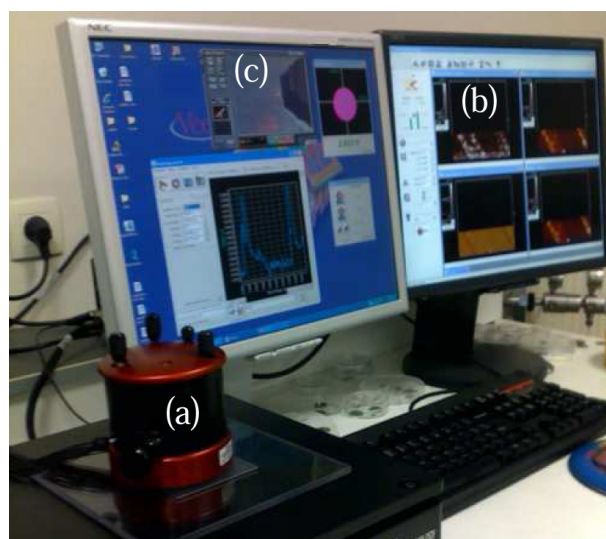


Figure 2.14 – AFM Caliber Veeco contrôlé par ordinateur

Les trois techniques de microscopies précédemment présentées (optique, interférométrie et à force atomique) ont été mises en œuvre lors de l'analyse des échantillons d'un point de vue structural. La suite décrit les méthodes utilisées pour caractériser les propriétés optiques des matériaux mis en jeu et, ainsi, pour comprendre leur comportement lors de leur mise en œuvre et leur utilisation.

## II.4 Ellipsométrie

Compte tenu du domaine d'applications des composants ici fabriqués, il est important de connaître l'indice de réfraction des matériaux et leur épaisseur avec précision. En effet, les EODs introduisent un déphasage de l'onde lumineuse qui est directement lié à ces deux paramètres. Grâce à l'ellipsométrie, il est possible :

- de mesurer l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, au millième près ;
- et de confirmer l'épaisseur mesurée par microscopie interférométrique.

Cela nous permet de déterminer les conditions optimales de diffraction de la lumière et, ainsi, d'optimiser la fabrication des EODs.

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique non destructive [12–15]. Elle a pour but de caractériser les propriétés intrinsèques d'un matériau et/ou de plusieurs couches de matériaux superposées, telles que l'indice de réfraction ou encore l'épaisseur d'une couche mince [12, 14, 15]. La précision des mesures est ici directement liée à l'état de planéité des couches. L'appareil utilisé est un ellipsomètre “Jobin Yvon-Uvisel” se trouvant à l'UBS Lorient (Figure 2.15) et permettant de travailler sur une bande spectrale allant de 250 nm à 1700 nm grâce à une lampe Xénon. Il est principalement composé d'une source lumineuse (L), d'un polariseur (P), d'un support d'échantillon (E), d'un analyseur de polarisation (A), d'un détecteur, ainsi que d'un système informatique de récupération et traitement des données (Figure 2.15) [13–15].

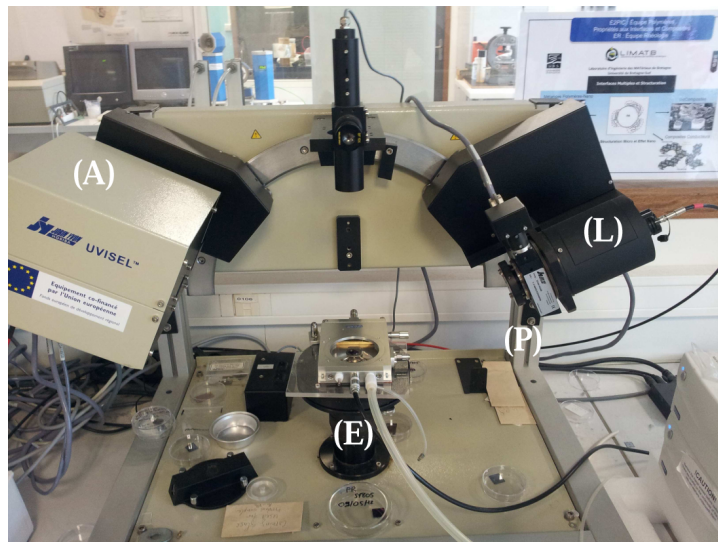


Figure 2.15 – L'ellipsomètre de l'étude : “Jobin Yvon-Uvisel”

Il existe deux types d'ellipsométrie : celle à une seule longueur d'onde (étude d'une monocouche) et celle à plusieurs longueurs d'onde, appelée “ellipsométrie spectroscopique” (étude de structures complexes, multicouches) [13–15]. La méthode de mesure considérée dans ce travail est la seconde, correspondant à un ellipsomètre associé à un spectromètre (Figure 2.16).

L'onde électromagnétique, généralement polarisée linéairement, est projetée sur l'échantillon, puis se transforme en onde à polarisation elliptique après réflexion [13–16]. La mesure repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation du faisceau lumineux réfléchi par la surface de l'échantillon [12, 14–16]. Les valeurs mesurées sont exprimées par deux angles :  $\psi$  et  $\Delta$  [12, 16].  $\psi$  correspond à l'angle sous lequel l'amplitude du champ électrique est maximale par rapport à la direction de polarisation du champ électrique, dans le plan d'incidence.  $\Delta$  correspond au déphasage entre les deux parties sinusoïdales de la polarisation du champ électrique (Figure 2.17).



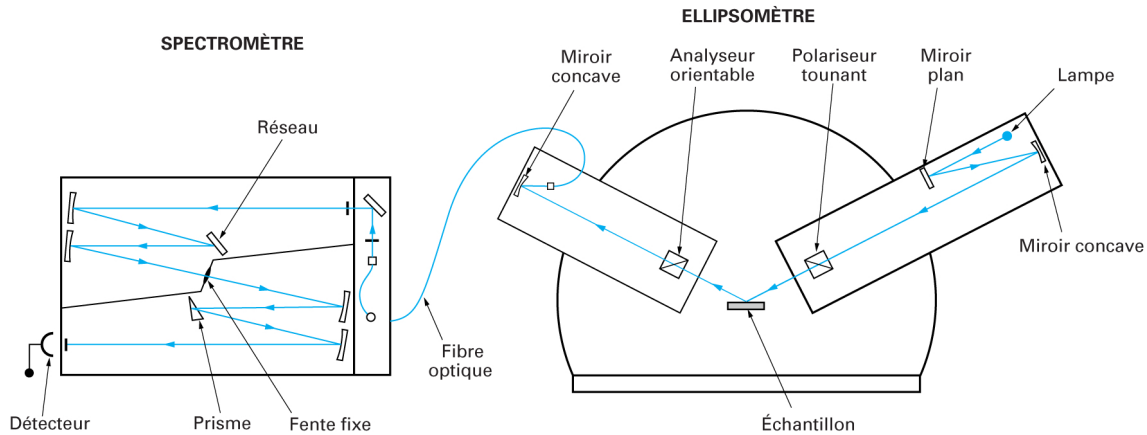


Figure 2.16 – Schéma du trajet optique dans un ellipsomètre spectroscopique [14]

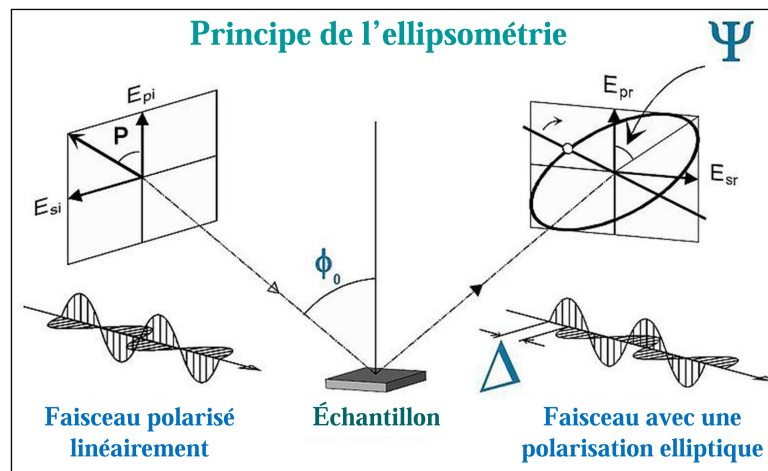


Figure 2.17 – Polarisation elliptique de la lumière réfléchie [12, 13]

Ces paramètres ellipsométriques sont liés aux coefficients de réflexion de Fresnel du matériau  $E_{pr}$  et  $E_{sr}$  pour une onde polarisée suivant la direction  $p$  (parallèle au plan d'incidence) ou suivant la direction  $s$  (perpendiculaire au plan d'incidence) par la formule (Figure 2.17) [13] :

$$\rho = \frac{E_{pr}}{E_{sr}} = \tan(\psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (2.1)$$

La mesure des deux angles ellipsométriques permet ainsi d'en déduire les propriétés optiques (indices de réfraction) d'un échantillon isotrope et massif :

$$N_1 = N_0 \cdot \sin(\phi_0) \cdot \sqrt{1 + \frac{1 - \rho}{1 + \rho}} \quad (2.2)$$

(avec  $\phi_0$  l'angle d'incidence,  $N_0$  le coefficient du milieu environnant (généralement l'air tel que  $N_0 = 1$ ) et  $N_1$  le coefficient de réfraction de l'échantillon. L'analyseur de polarisation sert à déterminer les angles ellipsométriques des rayons réfléchis et le spectromètre, les éclairissements reçus pour chaque longueur d'onde de la lumière émise.

L'appareil est relié à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel de contrôle et d'analyse ("deltapsi2"). Les données sont collectées et analysées par un système informatique qui les compare aux modèles physiques proposés des matériaux considérés, prenant en compte les interfaces mises en jeu et les propriétés des matériaux. C'est le point négatif de cette méthode. La mesure étant indirecte (Figure 2.18), elle ne donne pas des informations explicites sur le paramètre physique du matériau [12–15], et suppose donc une bonne connaissance des modèles physiques des matériaux.

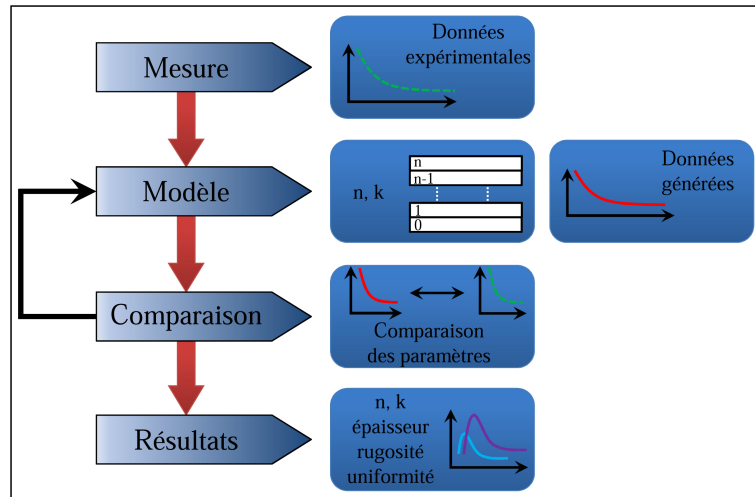


Figure 2.18 – Déroulement d'une mesure ellipsométrique [13]

Un autre aspect de la mesure ellipsométrique a été abordé pendant les travaux de thèse, à savoir la mesure de la température de transition des matériaux. Il est utile de connaître la température maximale que peut supporter l'EOD et d'évaluer le comportement des matériaux d'un point de vue propriétés optiques, telles que son indice de réfraction en fonction de la température. L'ellipsomètre ici utilisé, est doté d'une enceinte fermée et contrôlée en température. En effet, pour un film mince transparent déposé sur un substrat, l'angle ellipsométrique  $\Delta$  réfléchi par l'échantillon peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur  $d$  du film et de son indice de réfraction  $n$ , sous la forme [17] :

$$\Delta = \Delta_0 + K \times \frac{4\pi d}{\lambda} \times \frac{n^2(\lambda) - 1}{n^2(\lambda)} \quad (2.3)$$

où  $K$  est une constante,  $\Delta_0$  l'angle ellipsométrique réfléchi par le substrat et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière incidente. Tant que la température est inférieure à celle préconisée par le fabricant, les changements d'indice et d'épaisseur des échantillons en fonction de la température restent très faibles. Dans ces conditions, si l'angle ellipsométrique  $\Delta_0$  du substrat évolue linéairement avec la température, on peut montrer par développement limité qu'il en est de même pour le second terme de l'équation 2.3 qui caractérise le film [16, 18]. Ainsi, si un matériau subit un changement d'indice dû à une dégradation, en particulier thermique, cela se traduit par un changement de pente dans la courbe de  $\Delta$  tracée en fonction de la température.

## II.5 Spectrophotométrie UV-visible-NIR

Pour optimiser la transparence des EODs, et donc leur efficacité énergétique aux longueurs d'onde de travail, il est important de connaître le spectre en transmission des éléments fabriqués. Pour cela, une autre technique de caractérisation mise en œuvre est la spectrophotométrie d'absorption UV-visible-NIR. Elle consiste à mesurer l'intensité transmise  $I_\lambda$  par une substance et à la comparer à l'intensité incidente  $I_\lambda^o$ , afin d'en déduire sa transmission (Figure 2.19). C'est donc l'étude de la capacité d'un échantillon à absorber ou à transmettre la lumière à une longueur donnée appartenant au domaine de l'ultraviolet (UV), du visible ou du proche infrarouge (NIR).

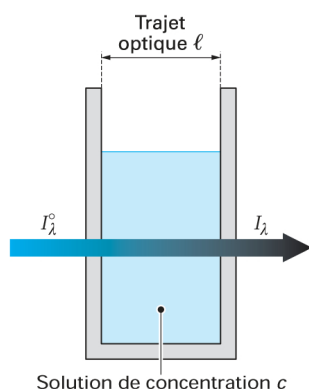


Figure 2.19 – Mesure de la transmission d'un échantillon

L'intensité incidente  $I_\lambda^o$  et l'intensité transmise par l'échantillon  $I_\lambda$  sont mesurées par l'appareil, qui en déduit ensuite sa transmission :

$$T = \frac{I_\lambda}{I_\lambda^o} (\%) \quad (2.4)$$

ou son absorbance (également appelée densité optique) :

$$A = -\log_{10}(T) = \log_{10} \left( \frac{I_\lambda^o}{I_\lambda} \right) \quad (2.5)$$

À une longueur d'onde donnée, ces deux grandeurs dépendent de la nature et de la composition chimique de l'échantillon. Elles sont liées aux transitions électroniques présentées par les molécules constituant l'échantillon, aux interactions existant entre elles et aux différents mouvements de rotation et de vibration. Lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ , il y a absorption d'une énergie  $E$  :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.6)$$

(avec  $h$  constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement) [19].

Durant la thèse, deux spectromètres ont été utilisés :

- le spectromètre “OceanOptics HR4000” à simple faisceau en montage inversé ;
- et le spectromètre “Perkin Elmer Lambda 900” à double faisceau.

Le spectromètre “OceanOptics HR4000” est un spectromètre à simple faisceau disponible à Télécom Bretagne. Deux types de fonctionnement sont possibles : en montage direct (séparation des longueurs d’onde avant l’échantillon) et en montage inversé (séparation après l’échantillon) (Figure 2.20). Pour ces deux montages, le principe est le même. Il consiste à effectuer un premier balayage en longueur d’onde d’une cellule dite de référence (absence de cellule ou cellule contenant tous les produits de l’échantillon excepté celui à analyser). Cette mesure de référence permet d’éliminer toute erreur systématique due au montage (détection, source...) et aux conditions expérimentales (lumière environnante...). Dans un deuxième temps, la mesure a lieu en refaisant un balayage en présence de l’échantillon. Les intensités sont ensuite comparées afin d’obtenir les spectres en absorbance/transmission. Dans notre cas, on est en présence d’un montage inversé.

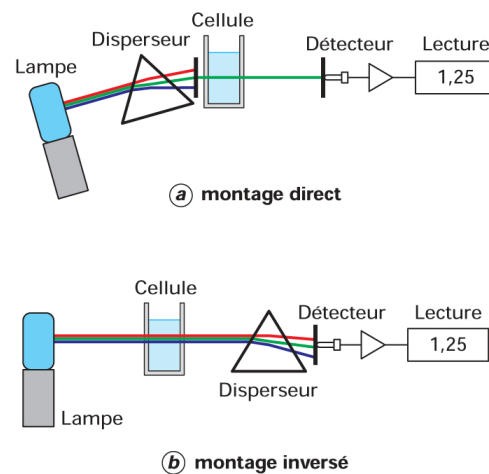


Figure 2.20 – Les deux types de montage d’un spectromètre à simple faisceau [19]

Ce spectrophotomètre est utilisé pour mesurer le rendement de diffraction des EODs à l’ordre 0 en fonction de la longueur d’onde. En particulier, la corrélation existant entre les mesures effectuées avec un laser et celles avec ce spectrophotomètre est démontrée dans le Chapitre 4. L’appareil est doté d’une lampe halogène émettant de 200 à 1100 nm. Sa particularité est d’autoriser des mesures quasi-instantanées rendant l’obtention du résultat très rapide. En effet, il est équipé d’un détecteur multi-longueurs d’onde (photodiode et caméra CCD – Charge-Coupled Device) et d’un polychromateur, qui disperse et projette directement le spectre sur les pixels de la caméra CCD. Cet appareil est associé au logiciel “WinLab<sup>TM</sup>” qui facilite l’acquisition des mesures [20].

Dans cette méthode, tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément, mais la mesure présente des problèmes de répétabilité aux niveaux des longueurs d’onde et du rapport signal/bruit [19]. Ces problèmes sont dus au fait que le bruit environnant change constamment, ainsi que l’émission de la source et la détection. Comme le spectre de référence et celui de l’échantillon sont mesurés à des moments distincts, des variations peuvent induire des erreurs. Pour notre étude, cet appareil nous permet de déterminer la longueur d’onde pour laquelle l’EOD fabriqué est optimisé, mais, pour des mesures plus précises de spectres, il est préférable de se tourner vers un autre type de spectromètre.

Pour cela, c'est le "Perkin Elmer Lambda 900" à double faisceau en montage optique direct, se trouvant au laboratoire FOTON de l'ENSSAT Lannion, qui est utilisé. Dans ce type de montage, les deux mesures, de la référence et de l'échantillon, s'effectuent simultanément (Figure 2.21). Le faisceau d'analyse est séparé en deux parties, l'une allant vers l'échantillon à analyser et l'autre servant de référence. Après avoir traversés les deux milieux, les faisceaux arrivent sur le photodétecteur alternativement. Le système électronique de l'appareil mesure, distingue les deux intensités et les compare pour obtenir le spectre en transmission [19]. La mesure de référence et celle de l'échantillon sont donc simultanées. L'appareil est muni de lampes tungstène-halogène et deutérium comme sources lumineuses, ce qui permet de balayer un large domaine en longueurs d'onde allant de l'UV (175 nm - 400 nm) jusqu'au proche infrarouge (800 nm - 3300 nm), en passant par le domaine du visible (400 nm - 800 nm) [20]. Les mesures ont l'avantage d'être effectuées dans l'obscurité au sein d'une cavité fermée, permettant ainsi de protéger le matériau photosensible à analyser de la lumière ambiante et de ne recevoir que le rayon émis par le spectromètre.

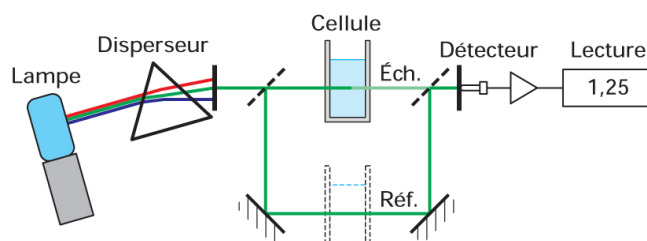


Figure 2.21 – Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau [19]

Ce type de spectromètre permet alors d'identifier la bande spectrale d'absorbance des composés photo-actifs dans les matériaux utilisés et donc de quantifier leur présence, en particulier avant et après polymérisation d'une formulation.

## II.6 Montage optique laser

La dernière technique présentée repose sur le fait que les EODs sont caractérisés par leur efficacité de diffraction aux ordres utiles (généralement les ordres supérieurs  $\pm 1, \pm 2...$ ). Une efficacité de diffraction élevée aux ordres supérieurs traduit une bonne qualité de l'élément. Deux déterminations du rendement de diffraction à l'ordre  $n$  sont possibles : le rendement brut  $\eta_n$  (2.7) et le rendement corrigé  $\eta_n^{corr}$  (2.8). Ces rendements sont donnés par le rapport de la puissance  $P_n$  du rayon diffracté d'ordre  $n$ , sur la puissance de référence  $P_{ref}$ . La mesure est valable à la longueur d'onde du laser utilisé. Les différences entre ces deux mesures concernent la prise en compte ou non des autres sources de pertes optiques, telles que les pertes de Fresnel dues aux réflexions sur chaque face des substrats en verre et les pertes par absorption induites par les matériaux mis en jeu [21].

$$\eta_n(\%) = \frac{P_n}{P_{ref}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$\eta_n^{corr}(\%) = \frac{P_n}{P_{ref} + \sum P_i} \times 100 \quad (2.8)$$

Pour déterminer la puissance de référence, différentes solutions peuvent être envisagées (Figure 2.22) :

a) La référence peut être la puissance incidente du laser illuminant l'EOD. Toutes les pertes (par réflexion de Fresnel et par absorption) sont prises en compte. C'est donc l'efficacité de diffraction définie en pratique, disponible pour les applications en situation réelle.

b) Le deuxième cas est la mesure de la puissance du faisceau laser transmis par une zone de l'échantillon sans motif diffractant. Dans ce cas, les pertes de réflexion de Fresnel aux interfaces air/échantillon et l'absorption du matériau sont compensées.

c) Il est également possible de prendre la puissance du rayon non diffracté  $P_0$  en présence de l'élément diffractif ou de choisir comme référence la puissance du faisceau laser transmis à travers le substrat.

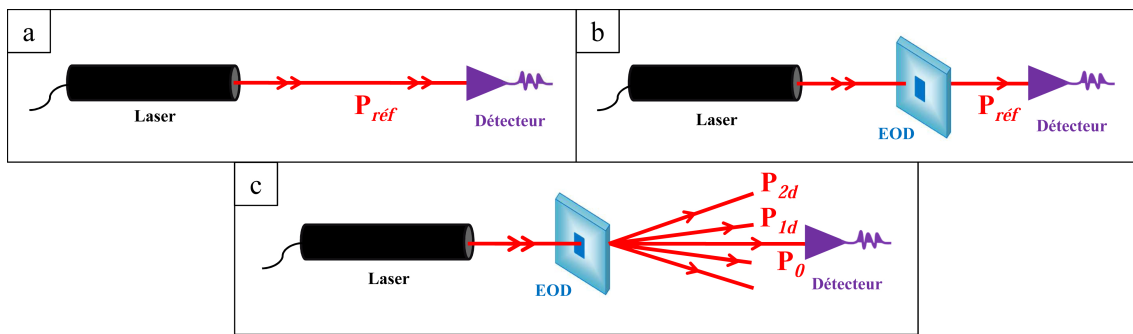


Figure 2.22 – Schéma des puissances lumineuses mesurées pour le calcul du rendement de diffraction

Pour les EODs fabriqués en photorésine et en matériaux sol-gel hybrides dans le cadre du projet en interaction avec HOLOTETRIX, la mesure d'efficacité appliquée est généralement celle non corrigée. C'est ce résultat qui est donné comme référence aux clients, car il est simple à obtenir de manière reproductible et ne dépend pas de l'utilisateur. En revanche, l'efficacité de diffraction mesurée pour les réseaux holographiques enregistrés lors de la collaboration avec le LPIM est celle corrigée. Cela permet de s'affranchir des réflexions de Fresnel et de l'absorption des matériaux, afin de se focaliser sur une étude plus particulière : la création de réseaux de diffraction.

## Conclusion

C'est en mettant à profit l'ensemble des techniques disponibles sur les trois sites où s'est déroulée cette thèse, dans le cadre de l'UMR FOTON (Télécom Bretagne à Brest, l'ENSSAT à Lannion et l'UBS à Lorient), que des caractérisations approfondies et complémentaires les unes des autres ont pu être mises en place aux échelles macroscopique, microscopique et sub-microscopique. En particulier au cours de la dernière année, les mesures effectuées par AFM et en ellipsométrie sont venues compléter et préciser les premières observations réalisées par microscopie interférométrique. Les protocoles de préparation des échantillons en salle blanche, ainsi que les différentes techniques de caractérisation sont mis en œuvre dans les travaux expérimentaux décrits dans les chapitres suivants.

## Références bibliographiques

- [1] A. Maalouf. *Contribution à l'étude des procédés de réalisation de circuits intégrés optiques en matériaux polymères*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2007.
- [2] Norland Products. Colle NOA68 - Norland Optical Adhesive 68. <https://www.norlandprod.com/adhesives/NOA%2068.html>.
- [3] G. Roblin. Microscopie optique. *Techniques de l'Ingénieur*, r6712 :1–26, 1999.
- [4] B. Balland. *Optique géométrique - Imagerie et instruments*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [5] N. Dissaux. *Structures de type cristal photonique obtenues par déposition colloïdale : caractérisation et simulation en vue de composants pour l'optique guidée*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2011.
- [6] C. Breluzeau, A. Bosseboeuf, and S. Petitgrand. Revue des méthodes de démodulation de phase pour la microscopie interférométrique et développements récents. *Manifestation des Jeunes Chercheurs Francophones dans les domaines des STIC*, 11 :3–18, 2005.
- [7] A. Benatmane. *Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semiconducteurs et optiques*. PhD thesis, Université Louis Pasteur - Strasbourg, 2002.
- [8] A. Espanet. *Photopolymérisation par les ondes évanescentes. Applications à la stéréolithographie et au stockage optique de l'information*. PhD thesis, Université de Haute-Alsace, 1998.
- [9] F. Salvan and F. Thibaudau. Microscopie à sonde locale. *Techniques de l'Ingénieur*, P895, 1999.
- [10] C. Frétigny and J. C. Rivoal. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'Ingénieur*, R1394, 2005.
- [11] Bruker AFM Probes. Data sheet “TESP-MT”). <http://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3402>.
- [12] H. G. Tompkins and W. A. McGahan. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry*. John Wiley & Sons, 1999.
- [13] N. Ghellai, A. Benmansour, and N. E. Chabane Sari. Ellipsométrie spectroscopique. *Photoniques*, (51) :22 – 27, 2011.
- [14] C. Defranoux, J.-P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.-L. Stehlé, J.-H. Lecat, and B. Castellon. Ellipsométrie - instrumentation et applications. *Techniques de l'Ingénieur*, R6491, 2003.
- [15] C. Defranoux, J.-P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.-L. Stehlé, J.-H. Lecat, and B. Castellon. Ellipsométrie - théorie. *Techniques de l'Ingénieur*, R6490, 2003.

- 
- [16] A. El Ouakili. *Étude des transitions thermiques par ellipsométrie multi-énergies sur films minces et objets individuels de polymères*. PhD thesis, Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2011.
  - [17] H. G. Tompkins and E. A. Irene. *Handbook of ellispometry*. William Andrew Publishing - Springer, 2005.
  - [18] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.-F. Bardeau, and Y. Grohens. Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry. *Thin Film Solid*, 519(6) :2031 – 2036, 2011.
  - [19] P. Breuil and D. Di Benedetto. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible. *Techniques de l'Ingénieur*, P2795, 2007.
  - [20] Perkin Elmer. Data sheet “LAMBDA 800 UV/VIS and 900 UV/VIS/NIR Spectrophotometer Systems”. [http://www.surplussserver.com/PDF/Lambda800\\_900\\_Brochure.pdf](http://www.surplussserver.com/PDF/Lambda800_900_Brochure.pdf).
  - [21] M. Feuillade. *Caractérisation par AFM de polymères épais microstructurés*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2007.
-



## Listes des figures et des tableaux

### Figures

2.1	Schéma d'une goutte déposée sur un substrat [1] . . . . .	71
2.2	Les trois cas de mouillabilité d'une goutte déposée sur un substrat . . .	71
2.3	Les deux tournettes utilisées pendant la thèse . . . . .	72
2.4	Étapes de préparation d'un échantillon pour enregistrement holographique	73
2.5	Composition du microscope "Olympus AX70 Provis" . . . . .	74
2.6	Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un microscope optique	75
2.7	(a) Objet vu à l'œil nu sous un angle $\alpha$ et à une distance $d_m = 25$ cm et (b) Image de l'objet vue à travers un microscope sous un angle $\alpha'$ et à une distance $d$ [4] . . . . .	75
2.8	Schéma d'un microscope interférométrique [6] . . . . .	75
2.9	Interférogramme d'une surface plane (à gauche) et modifications des franges dues à une variation de hauteur (à droite) [8] . . . . .	76
2.10	Interféromètre de Michelson réglé en coin d'air [8] . . . . .	76
2.11	Exemple de pointe et de levier mis en œuvre dans un AFM [11] . . . .	78
2.12	Forces d'interaction mises en jeu en fonction de la distance pointe- échantillon . . . . .	78
2.13	Illustration du principe de fonctionnement d'un AFM en mode "tapping <sup>TM</sup> "	79
2.14	AFM Caliber Veeco contrôlé par ordinateur . . . . .	80
2.15	L'ellipsomètre de l'étude : "Jobin Yvon-Uvisel" . . . . .	81
2.16	Schéma du trajet optique dans un ellipsomètre spectroscopique [14] . .	82
2.17	Polarisation elliptique de la lumière réfléchie [12, 13] . . . . .	82
2.18	Déroulement d'une mesure ellipsométrique [13] . . . . .	83
2.19	Mesure de la transmission d'un échantillon . . . . .	84
2.20	Les deux types de montage d'un spectromètre à simple faisceau [19] . .	85
2.21	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau [19]	86
2.22	Schéma des puissances lumineuses mesurées pour le calcul du rendement de diffraction . . . . .	87

### Tableaux

2.1	Choix des méthodes et des techniques utilisées au cours des travaux de la thèse . . . . .	70
2.2	Description des trois principaux modes de fonctionnement d'un AFM .	79





## Chapitre 3

# Création de réseaux holographiques dans des matériaux photopolymérisables

### Sommaire

Introduction . . . . .	<b>95</b>
I L'holographie . . . . .	<b>96</b>
I.1 Définition . . . . .	96
I.2 Enregistrement d'un hologramme . . . . .	96
I.3 Restitution d'un hologramme . . . . .	97
I.4 Les différents types d'hologrammes . . . . .	98
I.5 Les supports d'enregistrement holographique . . . . .	99
II Les supports d'enregistrement holographique photopolymérisables . . .	<b>99</b>
II.1 Les matériaux photopolymérisables . . . . .	99
II.1.1 L'amorçage . . . . .	100
II.1.2 La propagation . . . . .	100
II.1.3 La terminaison . . . . .	101
II.1.4 Lien entre polymérisation et holographie . . . . .	101
II.2 Les systèmes photopolymérisables utilisés dans l'étude . . . . .	101
II.2.1 Le système de référence RB-NPG . . . . .	102
II.2.2 Les systèmes photo-amorceurs photocycliques à trois composants . . . . .	102
II.2.3 Les composants des systèmes photo-amorceurs . . . . .	103
II.2.4 Préparation des échantillons . . . . .	105
III Enregistrement de réseaux holographiques . . . . .	<b>105</b>
III.1 Le montage d'enregistrement des réseaux . . . . .	105
III.2 Caractérisation de la figure d'interférences . . . . .	106
III.3 Lecture et suivi en temps réel de la formation des réseaux . . .	108
IV Obtention et interprétation des résultats . . . . .	<b>110</b>
IV.1 Caractérisation des réseaux par AFM . . . . .	111
IV.2 Suivi du taux de conversion du monomère . . . . .	112
IV.3 Comparaison des courbes de rendement de diffraction avec celles de conversion . . . . .	112
IV.3.1 Systèmes de la famille RB-NPG-ClHABI . . . . .	112

---

IV.3.2	Systèmes de la famille SFH <sup>+</sup> -NPG-ClHABI . . . . .	114
IV.3.3	Systèmes de la famille EMP-EDB-I250 . . . . .	115
IV.3.4	Bilan . . . . .	118
Conclusion	. . . . .	<b>118</b>
Annexes	. . . . .	<b>120</b>
	Annexe 1 : Calcul du pas de l'interfrange du réseau sinusoïdal créé par interférence de deux ondes planes . . . . .	120
	Annexe 2 : Complément de l'interprétation des résultats - Article dans la revue "Photochemical & Photobiological Sciences" . . . . .	121
Références bibliographiques	. . . . .	<b>133</b>
Listes des figures et des tableaux	. . . . .	<b>134</b>

---

## Introduction

L'holographie prend une place importante dans notre vie quotidienne (Figure 3.1). C'est une technique permettant de représenter virtuellement des objets en trois dimensions (3D). Un exemple courant d'images 3D enregistrées par holographie est aujourd'hui donné par les hologrammes utilisés sur les cartes bancaires, dont le but est de les rendre infalsifiables. Outre son usage en milieu artistique connu du grand public (films de science-fiction, cartes postales, reproductions d'objets précieux ou de papillons...), l'holographie reste un sujet d'étude dans les laboratoires de recherche et est une méthode couramment utilisée dans l'industrie. Ses applications industrielles sont nombreuses [1, 2]. En effet, cette technique permet d'effectuer des analyses de vibrations, des contrôles non destructifs de matériaux (notamment composites) et de structures, ainsi que des observations d'écoulements [3].

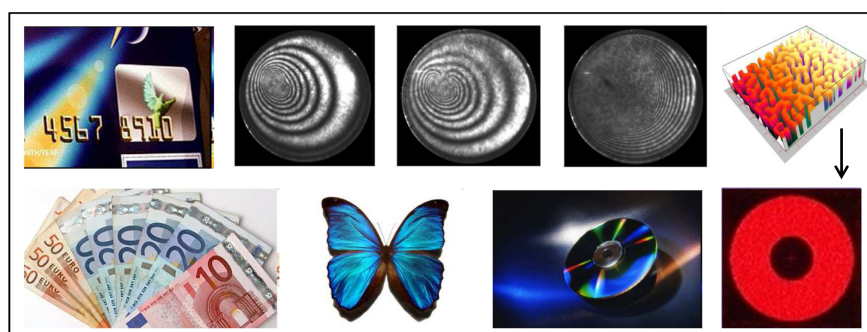


Figure 3.1 – Illustration des applications des hologrammes

L'holographie est également une technique mise en œuvre pour le stockage d'information par voie optique. Cela permet d'accéder à une capacité de stockage élevée (dans le volume du matériau) et une vitesse d'écriture/lecture qui peuvent se faire en parallèle. Le problème est que les matériaux standards utilisés pour ce type d'application présentent une faible sensibilité et réagissent donc lentement, ce qui se traduit par un temps d'écriture relativement long. Afin de diminuer la durée de leur fabrication, beaucoup de recherches ont été menées dans le domaine des matériaux, pour améliorer leurs propriétés et leur capacité d'enregistrement holographique.

Le travail présenté se situe dans ce contexte. Il s'agit de montrer qu'il est possible d'enregistrer des hologrammes dans de nouveaux matériaux photopolymérisables, dont le système photo-amorceur est composé de trois produits (un colorant et deux co-amorceurs au lieu d'un colorant et d'un co-amorceur comme pour les systèmes habituels). L'intérêt de ces milieux photopolymérisables étant démontré du point de vue cinétique et rendement quantique des réactions, le travail ici présenté consiste à les utiliser en tant que support d'enregistrement holographique. Ces matériaux ont été élaborés au cours de la thèse préparée par Ahmad IBRAHIM au Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) de l'Université de Haute-Alsace [4]. L'étude repose sur la collaboration existant entre le laboratoire FOTON (UMR CNRS 6082) et le LPIM. L'objectif de la collaboration se situe à la frontière entre la chimie et l'optique (photochimie, physico-chimie, polymères, optique physique, caractérisation des matériaux par leurs propriétés chimiques et optiques, valorisation de ces matériaux en tant que support destiné au stockage optique de l'information), ce qui engendre un programme de recherche pluridisciplinaire.

# I L'holographie

## I.1 Définition

L'holographie [2, 5–25] est une technique de reconstruction d'ondes optiques. Elle permet de reconstituer l'image 3D d'un objet quelconque par enregistrement d'un hologramme. C'est en 1948 que Dennis Gabor eut l'idée d'utiliser le phénomène d'interférences pour obtenir, non seulement l'information contenue dans l'amplitude réelle, mais aussi l'information contenue dans la phase de l'onde lumineuse. Il cherchait en fait à optimiser un microscope électronique [26]. Ce n'est qu'ensuite, grâce à l'apparition des lasers, que la technique connue un essor considérable. Aujourd'hui, ce phénomène d'interférences est obtenu en superposant les ondes lumineuses diffractées par l'objet à celles d'ondes non diffractées provenant de la même source que les ondes illuminant l'objet. La figure d'interférences résultante est appelée "hologramme".

Étymologiquement, holos en grec signifie "semblable, tout", hologramme signifie donc "enregistrement intégral" et holographie "écriture complète". L'hologramme est enregistré sur un support photosensible et ne ressemble pas à l'objet, contrairement à une photographie classique. En revanche, il contient toutes les informations (amplitude et phase) permettant de reconstituer une image tridimensionnelle, identique à l'objet, et là où il était au moment de l'enregistrement. L'holographie est une technique relevant principalement du domaine de l'optique, son principe reposant sur des phénomènes optiques : interférences et diffraction. L'enregistrement holographique issue d'un objet comporte deux étapes : l'enregistrement de l'information et la reconstruction de l'onde objet.

## I.2 Enregistrement d'un hologramme

Une onde lumineuse est caractérisée par une amplitude  $a$ , une phase  $\varphi$  et une pulsation  $\omega$ . L'hologramme enregistre et restitue simultanément les deux grandeurs  $a$  et  $\varphi$ . La phase  $\varphi$  de l'onde est la grandeur importante de l'holographie. Elle est reliée à la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière et au chemin optique parcouru  $\Delta$ , par la relation :

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} \quad (3.1)$$

Dans un milieu homogène, le chemin optique  $\Delta$  est le produit de la longueur géométrique parcourue par la lumière  $L$  et de l'indice de réfraction  $n$  du milieu dans lequel se propage la lumière :  $\Delta = nL$ . Dans l'air, à température ambiante,  $n$  est voisin de l'unité de telle sorte que :  $\Delta = L$ . Ainsi, il est possible d'enregistrer, en chaque point de l'espace, la phase  $\varphi$  de l'onde issue de l'objet ( $\Sigma$ ), par interférence avec l'onde de référence ( $\Sigma_R$ ), sous la forme de variations d'intensité lumineuse, donc d'enregistrer  $L$  et, par conséquent, le relief de l'objet (Figure 3.2).

Lorsque les deux ondes cohérentes ( $\Sigma$ ) et ( $\Sigma_R$ ) se superposent, elles créent une figure d'interférences. En chaque point de celle-ci, l'intensité représente la somme des deux ondes. Ainsi, à l'endroit où les ondes sont en phase (c'est-à-dire que les crêtes coïncident avec les crêtes et les creux avec les creux), il en résulte un maximum d'intensité. Ce phénomène est connu sous le nom d'interférence constructive (Figure 3.3-A). Lorsque les ondes arrivent en opposition de phase (c'est-à-dire que les crêtes d'une onde coïncident avec les creux

de l'autre et vice-versa), il en résulte un minimum d'intensité : c'est le phénomène d'interférence destructive (Figure 3.3-B). Entre ces maxima et minima, il existe une variation graduelle d'intensité due à la variation de la phase relative des deux ondes au travers de la région d'observation. Ainsi, en présence de deux ondes planes, la superposition donne naissance à une distribution lumineuse sinusoïdale, figure d'interférences couramment utilisée pour l'optimisation d'un matériau photosensible en tant que support d'enregistrement holographique (Figure 3.3-C).

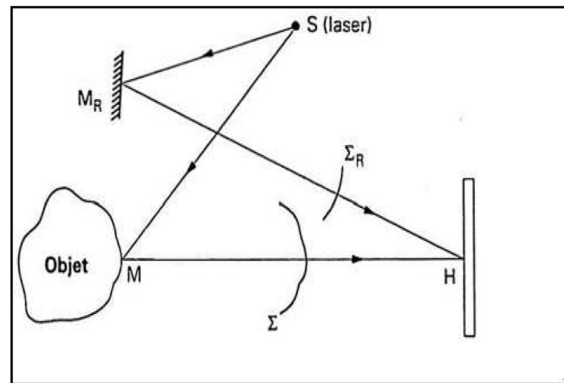


Figure 3.2 – Principe d'enregistrement d'un hologramme (H) au point M par interférence entre l'onde de référence ( $\Sigma_R$ ) dirigée par un miroir de renvoi ( $M_R$ ) et l'onde renvoyée par l'objet ( $\Sigma$ ), toutes deux initialement créées à partir d'une même source laser (S) [11]

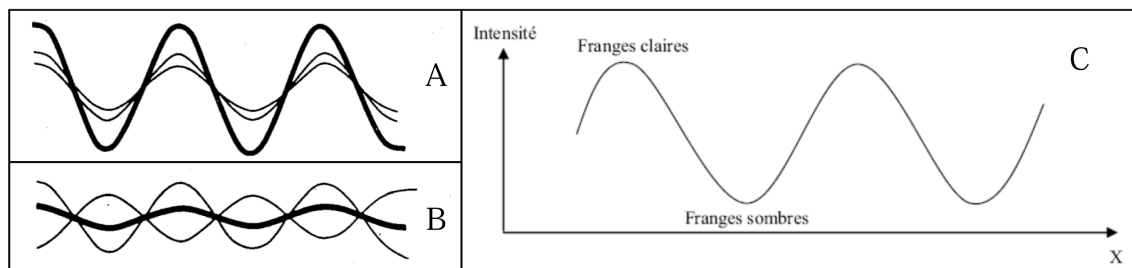


Figure 3.3 – Construction d'interférences constructive (A) et destructive (B) [17], distribution lumineuse créée par interférence entre deux ondes planes [27]

### I.3 Restitution d'un hologramme

Pour lire l'hologramme et restituer l'onde ( $\Sigma$ ) en amplitude et en phase, le support photosensible est éclairé à l'aide d'une onde monochromatique cohérente et identique à l'onde ( $\Sigma_R$ ) utilisée pour l'enregistrement (Figure 3.4). Par suite de la microstructuration précédemment induite par la figure d'interférences dans le support, il y a diffraction du faisceau de lecture, ce qui permet de reconstituer l'image en 3D de l'objet initial. L'hologramme diffracte alors une onde semblable à l'onde diffusée par l'objet lors de l'enregistrement et dans la même direction. Pour l'observateur qui se place sur le trajet du faisceau diffracté, tout se passe comme si l'objet est toujours présent : il observe ainsi une image virtuelle.



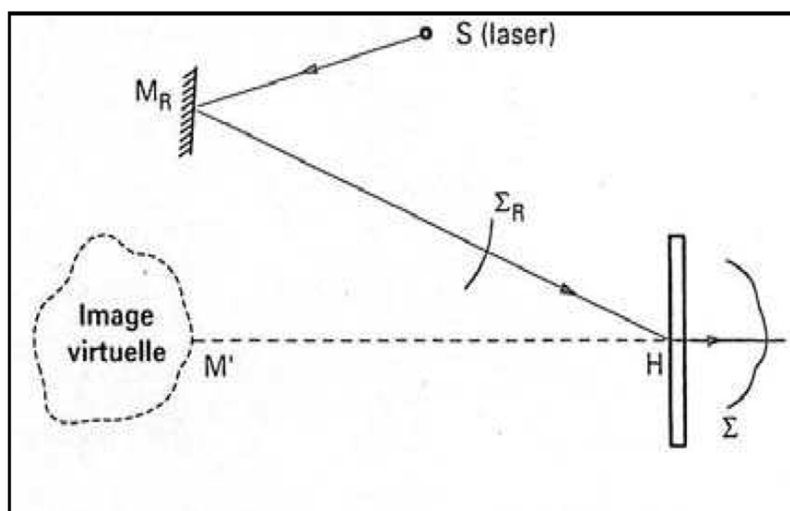


Figure 3.4 – Reconstruction de l'onde ( $\Sigma$ ), image virtuelle de l'objet au point  $M'$ , par l'hologramme (H) lorsqu'il est éclairé par l'onde ( $\Sigma_R$ ) provenant de la source laser (S) et dirigée par le miroir de renvoi ( $M_R$ )

#### I.4 Les différents types d'hologrammes

Les hologrammes sont classés en différents types suivant le montage mis en œuvre lors de l'enregistrement ou le processus d'enregistrement de l'information par le support photosensible. Quelquefois, plusieurs paramètres du support photosensible varient en même temps et, suite à des traitements chimiques appropriés, il est possible de favoriser l'un ou l'autre de ces paramètres suivant le type d'application désirée.

##### • Hologrammes par transmission et par réflexion

Suivant les positions relatives du faisceau de référence et de l'objet par rapport au support photosensible lors de la mémorisation de la figure d'interférences, les hologrammes peuvent être séparés en deux grandes classes : les hologrammes par transmission et les hologrammes par réflexion. Dans les hologrammes par transmission, le faisceau de référence et celui provenant de l'objet arrivent du même côté du support d'enregistrement. Dans les hologrammes par réflexion (correspondant dans un cas bien particulier aux hologrammes de Denisyuk), l'onde de référence et l'onde objet entrent respectivement par chacune des deux faces du milieu d'enregistrement holographique.

##### • Hologrammes d'amplitude et de phase

Une autre façon de classer les hologrammes est de considérer le mode de fonctionnement du milieu photosensible. La figure d'interférences est mémorisée sous forme de :

- variations du coefficient de réflexion ou de transmission du milieu photosensible. Dans ce cas, l'hologramme obtenu est appelé hologramme d'amplitude car, lors de la restitution, l'hologramme module l'amplitude du faisceau de référence ;

- variations de l'épaisseur et/ou de l'indice de réfraction du milieu photosensible. C'est un hologramme de phase qui est créé : lors de la restitution, le faisceau de référence est modulé en phase.

---

• **Hologrammes en surface et en volume (respectivement minces ou épais)**

L'épaisseur du milieu photosensible, autre paramètre important, permet également de différencier les hologrammes :

- les hologrammes assimilables à un plan, appelés hologrammes en surface ou minces, pour lesquels l'épaisseur du matériau photosensible, mise en jeu pour stocker l'information, est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de lecture ;
- les hologrammes en volume ou épais, pour lesquels l'épaisseur du matériau photosensible est importante comparée à la longueur d'onde de lecture.

De façon plus précise, le facteur d'épaisseur  $Q$  peut être défini tel que :

$$Q = \frac{2\pi\lambda_l e}{n\Lambda^2} \quad (3.2)$$

avec  $n$  l'indice de réfraction du matériau d'enregistrement,  $e$  l'épaisseur du matériau,  $\lambda_l$  la longueur d'onde du faisceau de lecture et  $\Lambda$  l'interfrange du réseau inscrit dans le matériau (formé par la figure d'interférences).

On distingue trois cas de figure :

- si  $Q \geq 10$  alors l'hologramme est considéré comme épais et l'information est enregistrée dans toute l'épaisseur du matériau. Ces hologrammes diffractent la lumière dans une direction privilégiée ;
- si  $Q < 1$  alors l'hologramme est considéré comme mince. Il peut être un réseau bidimensionnel qui diffracte la lumière simultanément dans un grand nombre de directions ;
- si  $1 < Q < 10$ , on se trouve alors dans le régime intermédiaire.

## I.5 Les supports d'enregistrement holographique

Le milieu d'enregistrement de l'hologramme est un paramètre très important. En effet, celui-ci doit être capable de stocker, sous une forme ou une autre, les variations d'intensités lumineuses présentes dans la figure d'interférences incidente. Puis lors de la lecture, il doit restituer fidèlement les informations correspondantes. Ce support est un milieu photosensible, c'est-à-dire qu'il est capable de subir une modification physique ou chimique par action des photons incidents. Le support photosensible est choisi en fonction de ses caractéristiques souhaitées (décrites dans le Chapitre 1, partie II.4) et de l'application visée. Celui utilisé ici est un matériau photopolymérisable, auto-développant, simple à mettre en œuvre et pas cher.

# II Les supports d'enregistrement holographique photopolymérisables

## II.1 Les matériaux photopolymérisables

Les matériaux photopolymérisables, constituent une sous-classe des photopolymères utilisés en holographie. Ils sont mis en œuvre en tant que support d'enregistrement holographique depuis plus de 30 ans [28]. Ils sont constitués d'un ou plusieurs monomères, ainsi que d'un système photo-amorceur qui produit, après absorption de lumière, des espèces

---

actives capables de déclencher la réaction de polymérisation. Ils combinent plusieurs avantages : ils sont peu coûteux, faciles à utiliser, souvent non-toxiques, stables dans le temps (après l'enregistrement) et auto-développants (produisent directement la microstructure recherchée et l'hologramme se forme en temps réel pendant l'exposition, sans développement chimique). Leurs propriétés optiques sont intéressantes : résolution, modulation d'indice de réfraction ( $10^{-3} \leq \Delta n \leq 10^{-1}$ ) et rapport signal/bruit élevés [29]. L'information y est stockée sous forme d'une variation d'épaisseur et/ou d'indice de réfraction dans la couche.

Les systèmes photopolymérisables sont des matériaux qui polymérisent par action de la lumière. La réaction de polymérisation se fait généralement par voie radicalaire ou cationique. Elle se décompose en 3 étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Le schéma réactionnel reporté ci-après est relatif à un procédé radicalaire.

### II.1.1 L'amorçage

L'amorçage est l'étape pendant laquelle une molécule appelée photo-amorceur, photo-actif ou colorant (P), réagit à la lumière pour former un radical ( $R^\bullet$ ) (1). En absorbant des photons, la molécule (P) passe dans un état excité singulet instable ( $^1P^*$ ) et, par conversion intersystème (CI), dans un état excité triplet ( $^3P^*$ ) de plus longue durée de vie (2). Ensuite, deux types de réactions sont envisageables : la scission de la molécule en deux molécules (dont au moins une est le radical capable d'amorcer la polymérisation) (3) ou une réaction d'oxydo-réduction (échange d'hydrogène et/ou transfert de charge électron/proton) (4) faisant intervenir un co-amorceur (A) (Figure 3.5).

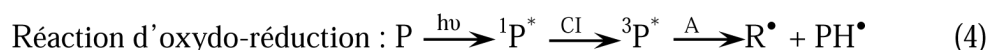
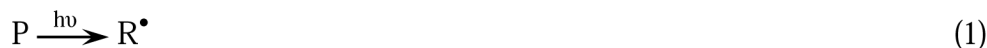


Figure 3.5 – Étapes réactionnelles mises en jeu lors de la création du radical

Le radical  $R^\bullet$  se combine ensuite avec un monomère et amorce ainsi la réaction de polymérisation en chaîne (5) (Figure 3.6). La création de radicaux et la combinaison radical-monomère ont lieu durant toute l'illumination.



Figure 3.6 – Étape réactionnelle mise en jeu lors de l'amorçage de la polymérisation

### II.1.2 La propagation

Après amorçage, la polymérisation se propage de telle manière que les monomères activés se lient avec les autres monomères (6) et créent progressivement de longues chaînes polymères (7) (Figure 3.7).



Figure 3.7 – Étapes réactionnelles mises en jeu lors de la propagation de la polymérisation

### II.1.3 La terminaison

L'arrêt de la propagation des chaînes polymères est principalement provoqué par deux réactions de terminaison : la combinaison de deux chaînes radicalaires (8) ou l'occlusion de l'extrémité d'une chaîne, celle-ci se trouvant piégée dans le milieu devenu trop rigide et ne pouvant pas se recombiner (9) (Figure 3.8).



Figure 3.8 – Équations de réaction mises en jeu lors de la terminaison de la photopolymérisation

### II.1.4 Lien entre polymérisation et holographie

La formation d'un hologramme dans un milieu photopolymérisable est bien établie et peut être modélisée [30]. La mémorisation de la figure d'interférences conduit les monomères à former des chaînes de polymères au sein des zones claires, qui correspondent aux maxima de la figure d'interférences (le degré de polymérisation s'accroît avec la durée d'exposition). L'appauvrissement en monomères dans ces zones se traduit par un gradient de concentration de monomères, correspondant à une baisse du potentiel chimique qui engendre un phénomène de diffusion des monomères, des zones sombres vers les zones claires. Les monomères réagissent beaucoup moins vite dans les zones sombres. Pendant l'enregistrement, la figure d'interférences engendre dans le matériau des différences de densité dans le polymère, qui se traduisent par une modulation de son indice de réfraction [31–33].

Les applications des systèmes photopolymérisables visées dans cette étude se situent dans le domaine de l'optique. En effet, les photopolymères présentent des propriétés spécifiques, particulièrement intéressantes, fondées sur la possibilité de les structurer avec une grande facilité par voie optique directe. Les panneaux d'affichage, les composants pour la télécommunication et d'autres applications telles que le stockage de données et la fabrication d'éléments optiques diffractifs sont des domaines où les photopolymères peuvent être mis à profit.

## II.2 Les systèmes photopolymérisables utilisés dans l'étude

Les milieux considérés pour notre étude reposent sur la mise en commun des compétences du LPIM dans le domaine des photo-amorceurs [34] et des supports d'enregistrement holographique [29, 31, 35], et ceux du Département Optique de Télécom Bretagne qui exploite la filière cristal liquide pour accéder à de nouvelles fonctions optiques passives ou

dynamiques. En particulier, les Holo-PDLC (“Holographic Polymer Dispersed Liquid Crystals”) sont de bons candidats en tant que matériaux d’enregistrement accordables. Il s’agit d’un composite cristal liquide/polymère qui se différencie des PDLC uniformes par une structure stratifiée sous forme de domaines riches et pauvres en cristal liquide [36–38]. Ce matériau composite trouve des applications dans le stockage d’information ainsi que pour la création de filtres accordables. Grâce à cette expérience acquise par le Département Optique de Télécom Bretagne dans ce domaine, la formulation du polymère utilisée dans les précédentes études est prise comme référence pour comparer les paramètres de l’enregistrement holographique avec les nouvelles formulations de matériaux photopolymérisables.

### II.2.1 Le système de référence RB-NPG

Le système pris comme référence est le système photopolymérisable élaboré [33, 36] et utilisé [32] dans le cadre de différentes thèses préparées à Télécom Bretagne. Ce mélange a été utilisé avec des cristaux liquides afin d’accéder à la création de composants commutables. Dans notre étude, il est mis en œuvre sans cristal liquide et constitue le point de comparaison avec les photosensibilisateurs du LPIM à tester. La formulation est basée sur un mélange de monomères auquel sont ajoutés des diluants réactifs et un système photo-amorceur à deux composants : un colorant et un co-amorceur.

- **Mélange de monomères :**

- Ebecryl® 1290 (45,0%) : monomère principal du mélange. C’est un acrylate hexafonctionnel. Étant de base très visqueux, d’autres monomères plus fluides sont nécessaires afin de faciliter la préparation de la formulation ;
- Vinyl Néononanoate (22,9%) : monomère permettant de diminuer la viscosité du mélange final ;
- 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl acrylate (22,9%) : monomère acrylate fluoré.

- **Diluants réactifs :**

- N-vinyl pyrrolidinone (4,23%) : favorise la dissolution des différents constituants du mélange ;
- Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (4,23%) : thiol trifonctionnel.

- **Mélange photo-amorceur :**

- Rose Bengale (RB) (0,19%) : colorant dont la bande spectrale d’absorption se situe entre 500 et 600 nm (dans le visible) et qui absorbe, en particulier, à 514 nm (spectre en Figure 3.11) ;
- N-phénylglycine (NPG) (0,55%) : co-amorceur de la réaction.

### II.2.2 Les systèmes photo-amorceurs photocycliques à trois composants

Les systèmes photo-amorceurs ici considérés sont composés de trois éléments : un colorant et deux co-amorceurs (un donneur d’électron et un accepteur d’électron). Les formulations choisies sont basées sur le mélange de monomères correspondant au mélange de référence, seul diffère l’ensemble photo-amorceur. Leur intérêt repose sur la vitesse de la réaction de polymérisation qu’ils sont capables d’amorcer : elle est plus élevée que celle des systèmes à deux composants. Simultanément, ils sont capables d’engendrer des taux de conversion finaux monomères → polymères élevés.

Les proportions de chaque élément en pourcentage massique sont

- 30% d'Ebecryl® 1290 ;
- 15% de 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl acrylate ;
- 15% de Vinyl Néononanoate ;
- 4,6% de N-vinyl pyrrolidinone ;
- 4,6% de Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) ;
- 0,2% de colorant ;
- 0,6% de donneur d'électron ;
- 1% d'accepteur d'électron.

Le principe général de fonctionnement d'un système photo-amorceur à trois composants est décrit dans la thèse d'Ahmad IBRAHIM [4]. Celle-ci, réalisée dans le cadre d'un contrat industriel, la totalité des résultats expérimentaux liés aux enregistrements de réseaux holographiques ne peut être ici présentée. Les trois systèmes décrits ici sont RB-NPG-CIHABI, SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI et EMP-EDB-I250. Le système photo-amorceur de référence RB-NPG est un système à deux composants, qui suit le processus de photopolymérisation "classique" décrit dans la partie II.2. Pour les nouveaux systèmes élaborés au LPIM, les deux co-amorceurs interagissent avec le colorant et chacun donne lieu à la création de radicaux capables d'amorcer la réaction de polymérisation (Figure 3.9).

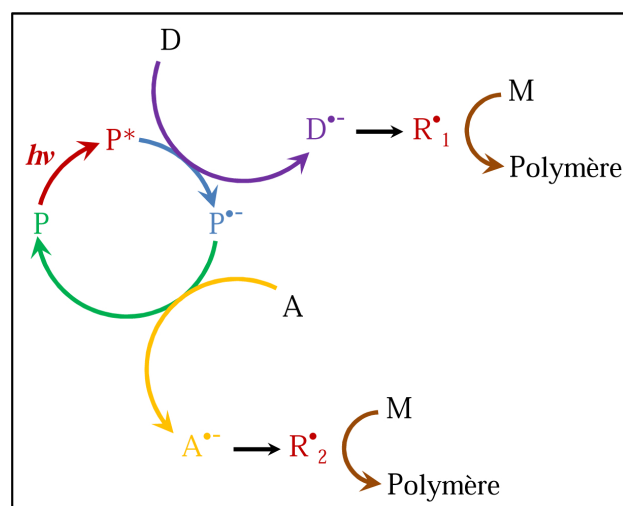


Figure 3.9 – Mécanisme réactionnel de fonctionnement des systèmes photo-amorceurs à trois composants, avec P = Photo-amorceur (colorant), A = Accepteur d'électron, D = Donneur d'électron, M = Monomère et R = Radical [4]

Ainsi, pendant la période d'illumination, il y a création de plus de radicaux par un système photo-amorceur à trois composants que par celui à deux composants. Cela a pour effet de créer un plus grand nombre de chaînes polymères, ce qui augmente le rendement de conversion des monomères en polymères et élève la vitesse de polymérisation.

### II.2.3 Les composants des systèmes photo-amorceurs

Les formules chimiques des trois colorants et des quatre co-amorceurs utilisés dans l'étude sont récapitulées dans la Figure 3.10.

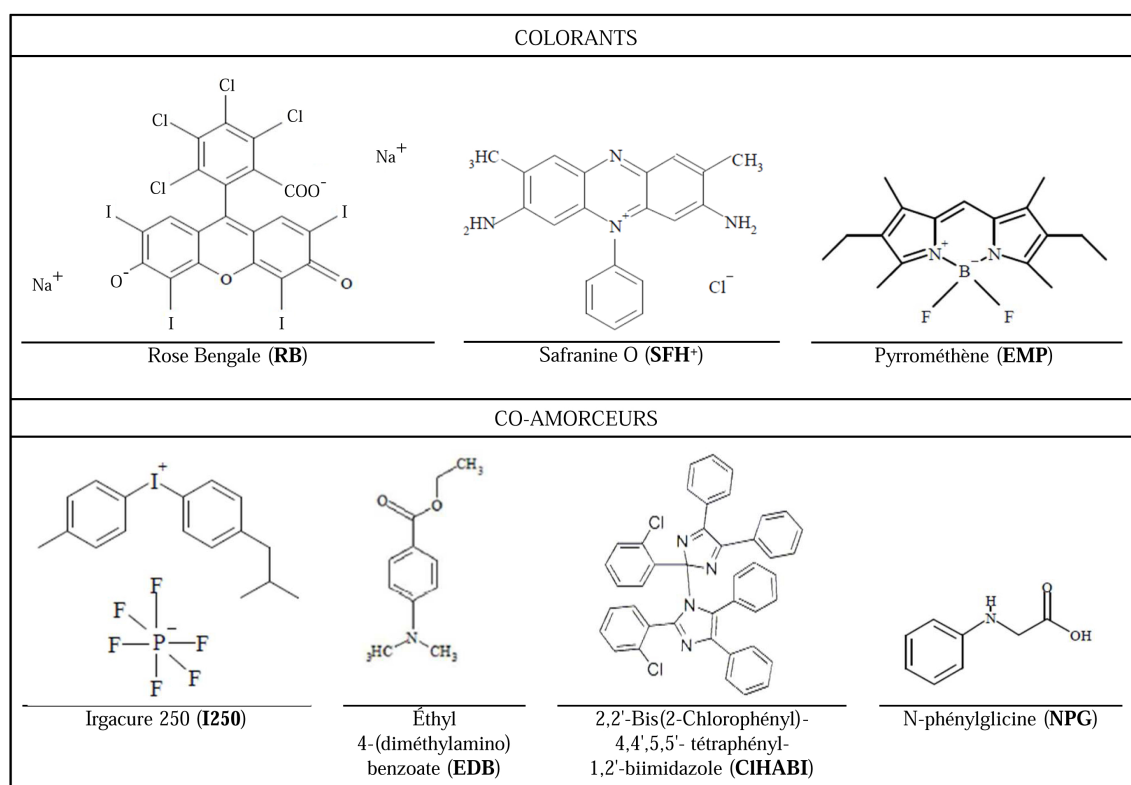


Figure 3.10 – Formules chimiques des composants des trois systèmes photo-amorceurs

Les spectres d'absorption des trois colorants (Figure 3.11) montrent qu'ils sont effectivement sensibles à 514 nm, longueur d'onde d'écriture des réseaux, et qu'en revanche, le faisceau de lecture à 633 nm n'est pas absorbé et est sans influence sur le processus de création d'une modulation d'indice de réfraction.

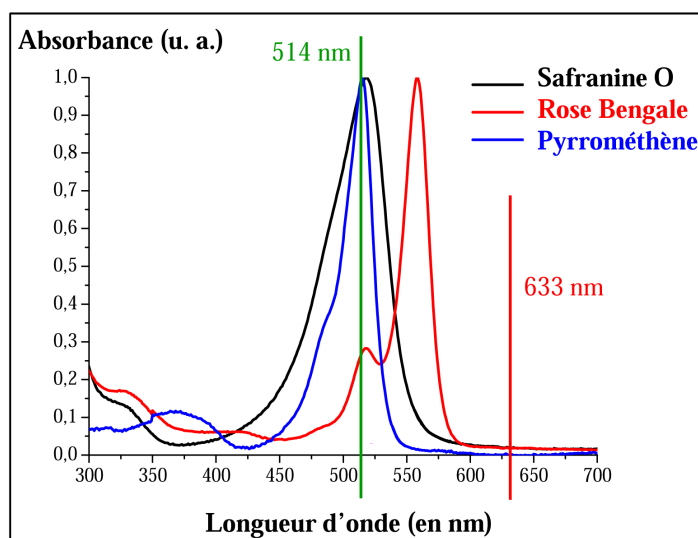


Figure 3.11 – Spectres d'absorption des trois colorants de l'étude

## II.2.4 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été élaborés en salle blanche selon le procédé de fabrication décrit au Chapitre 2 (partie II.1). La formulation photosensible est laminée entre deux substrats en verre, de façon à obtenir une épaisseur de  $18\text{ }\mu\text{m}$  qui a conduit à des résultats satisfaisants. Après enregistrement, le réseau est conservé entre ces deux plaques de verre (Figure 3.12), qui permettent en particulier de manipuler l'échantillon facilement.

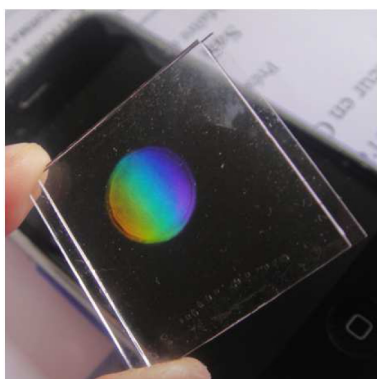


Figure 3.12 – Échantillon après enregistrement

## III Enregistrement de réseaux holographiques

L'objectif est d'optimiser différents systèmes photopolymérisables en tant que support d'enregistrement holographique, en vue d'applications pour le stockage de masse d'information. Pour y répondre, les hologrammes mis en œuvre au cours de ce projet sont des réseaux de phase épais, créés en transmission par interférence de deux ondes planes. La figure lumineuse incidente est ici mémorisée sous forme d'une modulation d'indice de réfraction.

### III.1 Le montage d'enregistrement des réseaux

Pour réaliser un hologramme de bonne qualité, deux conditions primordiales doivent être respectées :

1. la source de lumière doit être cohérente (spatialement et temporellement), afin que les ondes de référence et objet interfèrent correctement, d'où l'utilisation d'un laser.
2. le montage doit être stable. Il faut que les franges d'interférences soient fixes durant toute l'expérience et donc qu'aucune perturbation n'intervienne.

Le montage d'enregistrement holographique mis en place au Département Optique de Télécom Bretagne est placé sur une table optique stabilisée, avec une structure en nid d'abeille. Il met en œuvre un laser argon ionisé ("Innova<sup>®</sup> 300C Series Ion Laser") émettant à  $514\text{ nm}$  (Figure 3.13). Ici, les faisceaux sont polarisés linéairement selon une direction verticale (polarisation TE), c'est-à-dire que le champ électrique de l'onde lumineuse est perpendiculaire au plan d'incidence formé par les deux faisceaux incidents.



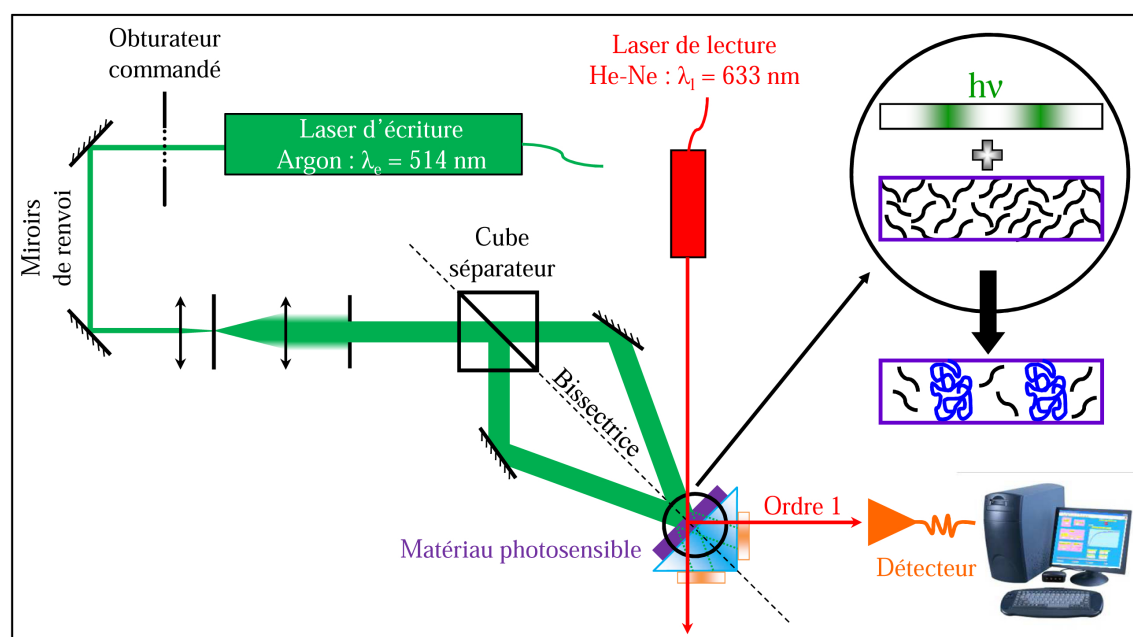


Figure 3.13 – Montage d'enregistrement et de lecture holographique

Deux miroirs de renvoi ont été placés sur le montage pour des raisons d'encombrement de la table. À la sortie du laser, se trouve un obturateur qui est commandé manuellement ou automatiquement à distance, notamment grâce à un programme LabVIEW. Le faisceau traverse ensuite un filtre spatial constitué d'un objectif de microscope ( $\times 15$ ) et d'un trou micrométrique ( $10\ \mu\text{m}$ ). Une lentille convergente ( $f = 10\ \text{cm}$ ) permet de collimater le faisceau. Un diaphragme est placé après, afin de ne sélectionner que le centre de la gaussienne du faisceau laser, et pour que le diamètre du faisceau n'excède pas celui des composants optiques placés ensuite dans le montage. Le faisceau est séparé en deux au niveau du cube séparateur. Chacun d'eux est dirigé par un miroir vers l'échantillon. C'est dans le plan de superposition de ces deux faisceaux qu'est placé l'échantillon photosensible.

De façon à limiter au maximum les faisceaux parasites créés aux interfaces verre/air, l'échantillon est mis en contact avec un prisme à  $45^\circ$ . Le contact optique entre le prisme et le substrat de verre arrière de l'échantillon est assuré par de l'ortho-xylène. Ce produit joue le rôle d'adaptateur d'indice de réfraction. Cela permet d'une part de faire adhérer la face de l'échantillon sur le prisme et, d'autre part, de minimiser les réflexions aux interfaces air/verre qui pourraient parasiter le réseau en y renvoyant des rayons vers l'échantillon. De plus, sont placés sur les faces arrières du prisme des filtres colorés permettant d'absorber complètement les faisceaux d'écriture, afin qu'ils ne soient pas partiellement renvoyés vers l'échantillon à travers le prisme et pour ne pas avoir de lumière verte parasite dans la zone de mesure de la puissance diffractée.

### III.2 Caractérisation de la figure d'interférences

La figure d'interférences créée, correspondant au montage décrit ci-dessus, est illustrée par la Figure 3.14 qui met en évidence des franges très régulières. Sur cette photo, l'interfrange se resserre de gauche à droite, mais ceci n'est qu'un effet d'observation engendré par

le positionnement des optiques permettant d'agrandir la figure d'interférences. En effet, ce montage d'observation est difficile à réaliser car, le pas des franges étant inférieur à  $1\ \mu\text{m}$ , il a fallu agrandir la figure plus de 1000 fois pour pouvoir visualiser les interférences.

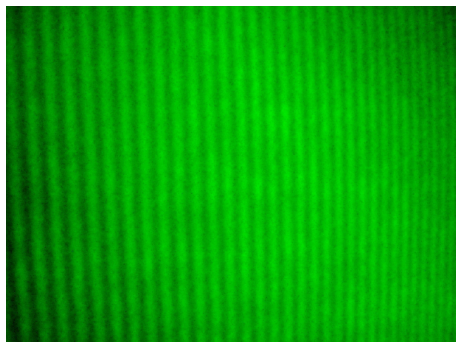


Figure 3.14 – Image agrandie par deux objectifs successifs ( $\times 20$  et  $\times 40$ ) de la figure d'interférences créée

Dans le cas d'une figure d'interférences générée par la superposition de deux ondes planes, son interfrange est définie par la relation (détail du calcul donné en Annexe 1 de ce chapitre) [39, 40] :

$$\Lambda = \frac{\lambda_e}{2.\sin(\theta_e)} \quad (3.3)$$

avec  $\Lambda$  l'interfrange,  $\lambda_e$  la longueur d'onde d'écriture et  $\theta_e$  le demi-angle entre les deux ondes d'écriture (Figure 3.15).

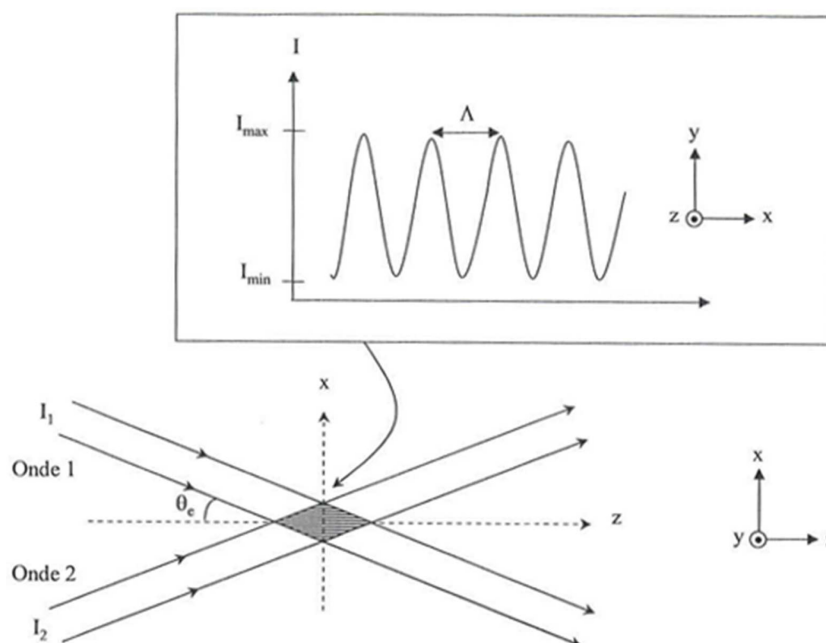


Figure 3.15 – Création d'une figure d'interférences sinusoïdale par deux ondes planes [40]

Dans l'air, la période de la figure d'interférences est donnée par  $\Lambda = \lambda/(2.\sin\theta)$ . Dans le matériau d'indice  $n$ , support pour l'enregistrement holographique, elle s'exprime par

$\Lambda' = \lambda / (2 \cdot \sin \theta')$  avec  $\lambda' = \lambda / n$  et  $n \cdot \sin \theta' = \sin \theta$ . La période du réseau de diffraction enregistré est donc  $\Lambda' = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) = \Lambda$ . La période est la même dans l'air et dans le matériau [32]. Le pas de la figure d'interférences est reproduit et mémorisé dans le matériau lors de l'enregistrement holographique.

Dans notre montage, la longueur d'onde de travail est de 514 nm émise par le laser argon et le demi-angle formé entre les deux ondes incidentes de  $16^\circ \pm 1^\circ$ , choisi de telle manière que le pas des franges soit inférieur au micromètre. L'application numérique pour le calcul du pas donne donc :

$$\Lambda = \frac{514}{2 \cdot \sin(16^\circ)} = 932 \text{ nm} \pm 57 \text{ nm} \approx 0,9 \text{ } \mu\text{m} \quad (3.4)$$

La modulation de l'indice de réfraction entre les parties polymérisées dans les zones éclairées et celles non polymérisées dans les zones sombres est reliée au rendement de diffraction du réseau holographique créé, par la relation de Kogelnik :

$$\eta = \sin^2 \left( \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot e}{\lambda_l \cdot \cos(\theta_l)} \right) \quad (3.5)$$

avec  $\Delta n$  la modulation d'indice,  $e$  l'épaisseur du matériau,  $\lambda_l$  la longueur d'onde de lecture et  $\theta_l$  le demi-angle que forme le faisceau de lecture avec la bissectrice.

### III.3 Lecture et suivi en temps réel de la formation des réseaux

Les réseaux holographiques épais sont également appelés réseaux de Bragg. Ils ne diffractent que dans l'ordre 1. S'ils sont éclairés avec la même longueur d'onde que celle utilisée lors de l'écriture, la direction du faisceau diffracté est la même que celle du faisceau objet transmis au moment de l'enregistrement. Ils sont donc angulairement sélectifs. S'ils sont éclairés par une autre longueur d'onde ( $\lambda_l$ ) que celle de l'écriture ( $\lambda_e$ ), alors les conditions de lecture doivent respecter la loi de Bragg suivante :

$$\Lambda = \frac{\lambda_e}{2 \cdot \sin(\theta_e)} = \frac{\lambda_l}{2 \cdot \sin(\theta_l)} \quad (3.6)$$

où  $\theta_e$  est le demi-angle formé entre les deux faisceaux d'écriture,  $\theta_l$  l'angle formé par le faisceau de lecture avec la normale au plan de l'hologramme,  $\lambda_e$  et  $\lambda_l$  respectivement les longueurs d'onde d'écriture et de lecture.

Dans le cas de la création d'un réseau périodique par mise en œuvre de deux ondes planes et lorsque celui-ci est éclairé par une onde plane, chaque frange agit comme un centre de diffraction (Figure 3.16) [41].

L'amplitude de l'onde diffractée d'ordre  $m$  (1, 2, 3...) est maximale lorsque la condition suivante est réalisée :

$$\Lambda \cdot 2 \cdot \sin(\theta_l) = m \cdot \lambda_l \quad (3.7)$$

où  $\lambda_l$  est la longueur d'onde de lecture du réseau et  $\theta_l$  l'angle d'incidence du faisceau de lecture.

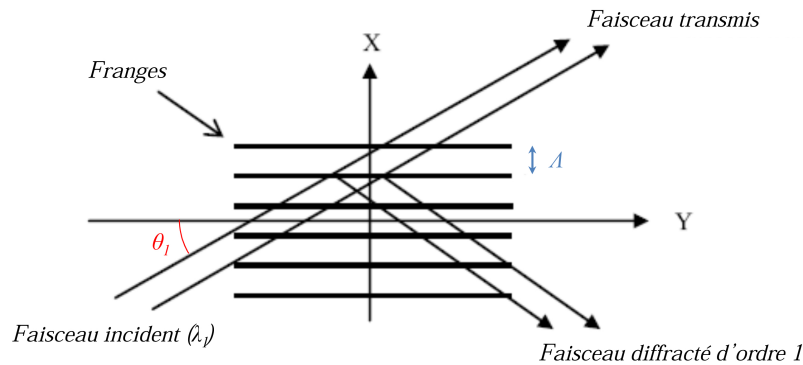


Figure 3.16 – Diffraction d'une onde plane par un réseau holographique en transmission à l'ordre 1, où  $\theta_i$  et  $\lambda_i$  sont respectivement l'angle et la longueur d'onde du faisceau de lecture et  $\Lambda$  le pas du réseau [27]

Les matériaux de l'étude sont photosensibles dans le vert, d'où l'utilisation du laser argon pour la création de réseaux. En revanche, ils n'absorbent pas dans le rouge, d'où une lecture effectuée avec un laser He-Ne émettant à 633 nm, sans qu'il n'y ait détérioration de la microstructure photo-inscrite. Lors de l'enregistrement, le faisceau de lecture est placé sous incidence de Bragg (le demi-angle formé par les deux faisceaux d'écriture étant de  $17^\circ$ , l'angle que doit former le faisceau de lecture avec la bissectrice est, dans ces conditions, de  $21^\circ$ ). Cette onde incidente est diffractée par le réseau en cours de création, ce qui permet de suivre la formation de l'hologramme en temps réel, par la mesure de la puissance du rayon diffracté d'ordre 1.

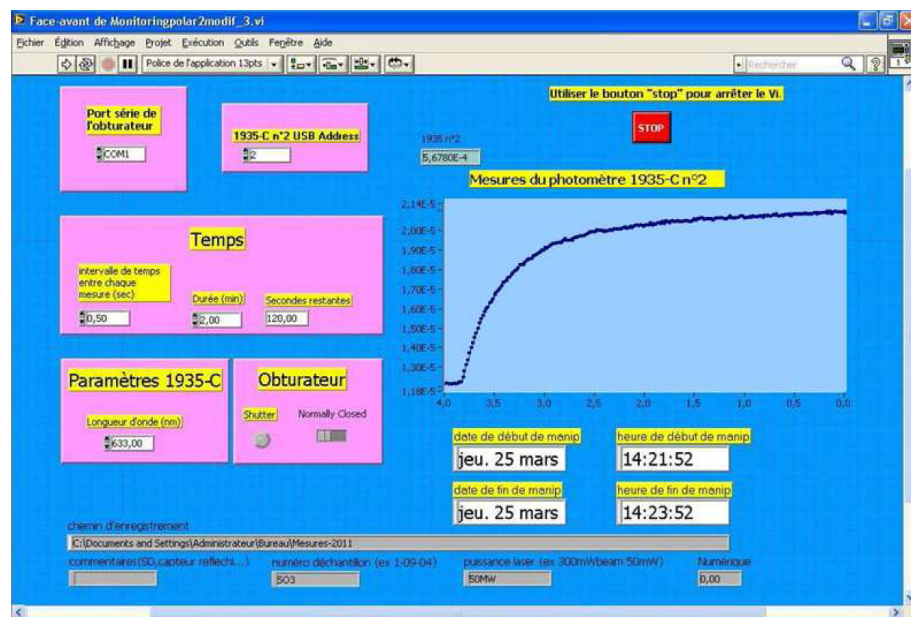


Figure 3.17 – Interface utilisateur du programme LabVIEW permettant de suivre l'évolution de la formation d'un réseau lors d'un enregistrement holographique (mesure de la puissance diffractée)

Pour cela, un photodétecteur relié à un puissance-mètre est placé sur le trajet du faisceau rouge diffracté, de manière à mesurer sa puissance au cours de l'expérience. Cela se fait grâce à l'acquisition des données détectées par le puissance-mètre en fonction du temps et transmises au logiciel informatique LabVIEW, qui génère simultanément la courbe correspondante (Figure 3.17). À partir de ce montage, il est aussi possible d'acquérir l'évolution de la puissance du faisceau de lecture à l'ordre 0 et, donc, du faisceau transmis par l'échantillon, en positionnant de manière adéquate le photodétecteur.

Au début de l'irradiation, la formation du réseau ne s'effectue pas instantanément. Durant cette période, il y a consommation de l'oxygène présent dans l'échantillon qui inhibe la réaction de polymérisation. Le milieu reste homogène et le rendement de diffraction est nul. La formation du réseau débute dès que la réaction de polymérisation est amorcée, c'est-à-dire que les radicaux actifs sont capables de réagir avec les monomères présents. Le temps d'inhibition est différent selon la composition des mélanges photosensibles. Plus ce temps d'inhibition est faible, plus efficace est le système photopolymérisable. Grâce aux courbes tracées au cours de l'enregistrement, ce paramètre peut être évalué pour les différents systèmes de l'étude.

## IV Obtention et interprétation des résultats

Les différents systèmes photopolymérisables ici considérés (paragraphe II-2) sont optimisés en vue d'applications dans le domaine des disques optiques, le stockage d'information étant basé sur l'enregistrement des données par holographie [42]. Compte tenu des avancées industrielles actuelles, le disque optique holographique semble correspondre aujourd'hui à une voie permettant d'atteindre des capacités de stockage dépassant le téraoctet. Les premiers modèles de graveur externe étant chers et volumineux (mais déjà existants), d'autres solutions peuvent toujours être proposées, en particulier pour l'obtention de disques optiques de grande capacité, qui soient réinscriptibles.

C'est dans ce contexte qu'ont été créés, dans ces matériaux, des réseaux de phase épais par holographie en transmission, correspondant à un pas de l'ordre de  $0,9 \mu\text{m}$ . L'étude de cette microstructuration effectuée par voie photochimique repose sur l'analyse des courbes de croissance holographique. Elles permettent d'acquérir de nombreuses informations sur la cinétique du procédé et de caractériser les processus physico-chimiques mis en compétition au cours du stockage d'une information lumineuse.

D'autres techniques sont simultanément utilisées pour obtenir des informations complémentaires concernant la réaction de polymérisation ou la disparition du colorant. Il s'agit par exemple de la spectroscopie UV-visible ou IR, de la résonance magnétique nucléaire ou encore de l'analyse par AFM [35, 43]. Après irradiation, les réseaux sont aussi caractérisés par l'intermédiaire de leurs propriétés de diffraction, ce qui permet, par exemple, de remonter à la valeur de la modulation d'indice de réfraction créée dans le milieu. C'est par synthèse de l'ensemble de ces travaux qu'il est ensuite possible d'optimiser le procédé recherché et d'aboutir à des systèmes de plus en plus performants.

## IV.1 Caractérisation des réseaux par AFM

Après enregistrement d'un réseau, puis ouverture de la cellule, une des faces du film polymère se retrouve à l'air libre. La microstructuration engendrée par la figure d'interférences sinusoïdale se traduit alors par l'apparition d'un relief. Il est analysé par AFM puisque ses dimensions étant inférieures au micromètre ne sont pas observables avec un microscope optique (cf Chapitre 2) (Figures 3.18).

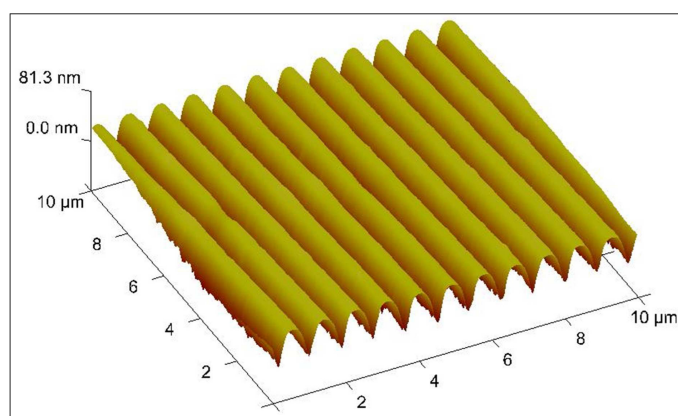


Figure 3.18 – Image 3D du relief apparaissant en surface du réseau holographique créé dans un système de référence

Des franges régulièrement espacées sont observées et correspondent à une structuration de surface caractérisée par une variation d'épaisseur de l'ordre de 49 nm et un pas de réseau d'environ  $0,9 \mu\text{m}$  (partie III.2) (Figure 3.19). La formation de ce relief est attribuée à la libération des différentes contraintes mécaniques emmagasinées par le réseau lors de sa formation, la réaction de polymérisation étant inhomogène [43, 44].

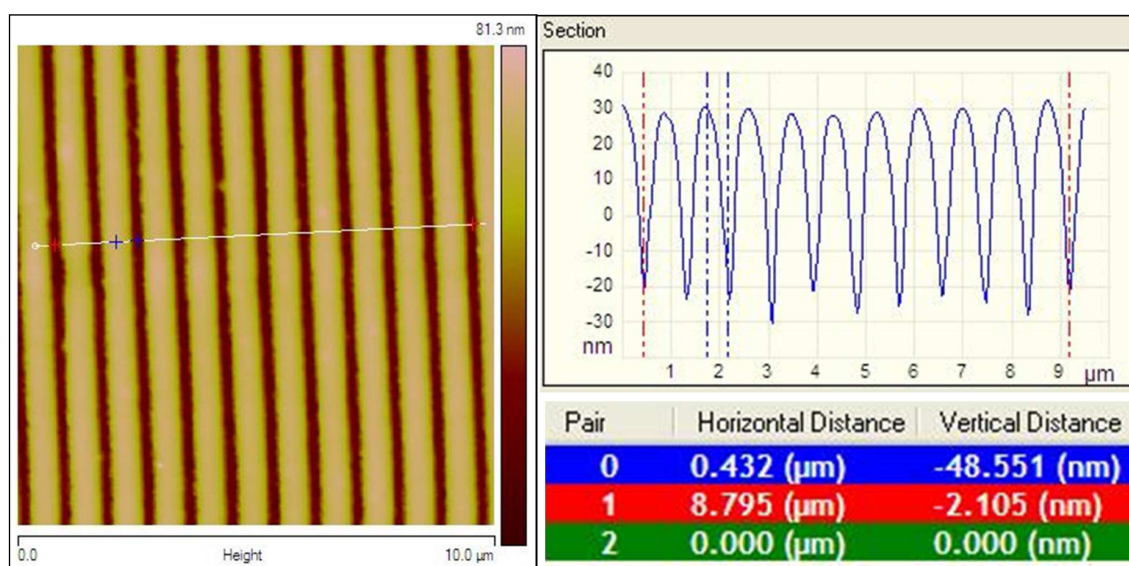


Figure 3.19 – Image 2D du réseau formé en surface après ouverture de l'échantillon et extraction du profil de ces franges (pas de  $0,9 \mu\text{m}$  et épaisseur de 49 nm)



## IV.2 Suivi du taux de conversion du monomère

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en temps réel (ou RT-FTIR : Real-Time Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est pourquoi, dans notre cas, elle sert à déterminer les liaisons apparaissant ou disparaissant lors de la mise sous éclairage holographique des systèmes photopolymérisables.

Toutes les mesures RT-FTIR ici mises à profit ont été effectuées à  $1637\text{ cm}^{-1}$  (disparition par photopolymérisation des doubles liaisons C=C correspondant à la fonction acrylate). L'ensemble de ce travail a été réalisé au LPIM à Mulhouse, grâce au spectrophotomètre "Vertex 70 FT 38" de Brucker Optik, par Ahmad IBRAHIM, dans le cadre de sa thèse [4], raison pour laquelle la méthode opératoire correspondante n'est pas reportée dans ce mémoire. Cette approche permet de suivre en temps réel et de façon quantitative la formation des liaisons entre monomères par polymérisation en fonction du temps d'insolation et donc, par déduction, la vitesse et le taux de conversion de monomères en polymères. Pour éviter un réapprovisionnement en oxygène, molécule qui inhibe la formation du polymère, la formulation est laminée entre deux substrats en verre séparés d'une distance de  $50\text{ }\mu\text{m}$ .

## IV.3 Comparaison des courbes de rendement de diffraction avec celles de conversion

L'optimisation des formulations repose sur l'analyse et la comparaison des courbes de croissance holographique enregistrées dans différentes conditions expérimentales. Sont ensuite uniquement reportés, les résultats obtenus pour les trois systèmes photopolymérisables suivants : RB-NPG-CIHABI, SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI et EMP-EDB-I250, sachant que certains des systèmes mis en œuvre sont l'objet de clauses de confidentialité. Pour les compositions ici retenues, les résultats sont l'objet d'une première publication parue dans le journal "Photochemical & Photobiological Sciences" [45] (en Annexe 2 de ce chapitre) et d'une seconde qui est en cours de rédaction.

### IV.3.1 Systèmes de la famille RB-NPG-CIHABI

Le système RB-NPG, système de référence ici choisi, présente une période d'inhibition de l'ordre de 2 s (Figure 3.20-b). Ensuite, il y a formation du réseau polymère inhomogène, ce qui se traduit par la création d'une modulation d'indice de réfraction du point de vue optique. Au bout d'une vingtaine de secondes, le réseau se stabilise. Il atteint alors un rendement de diffraction de 78% à l'ordre 1, plus élevé que ceux des systèmes : RB-CIHABI ( $\eta = 0\%$ ) et RB-NPG-CIHABI ( $\eta = 40\%$ ).

En revanche, après 7 s d'irradiation, il y a dégradation du réseau pour le système trois composants RB-NPG-CIHABI. En effet, après une période d'inhibition plus courte (1 s) et un temps d'exposition similaire, le réseau se détériore. Son rendement de diffraction diminue fortement en passant de 60% à 50% en 13 s, puis progressivement de 50% à 40% en 70 s. La formation du réseau avec ce système est initialement plus rapide que celle du RB-NPG, alors qu'il n'y a pas de réseau créé pour le système RB-CIHABI.

Du point de vue photopolymérisation, le taux de conversion final est plus élevé pour le système à trois composants (63%) que ceux à deux composants (53% et 22%) (Figure 3.20-a), résultat initial qui a justifié l'étude menée par holographie. En effet, les systèmes à trois composants possèdent de meilleures performances que ceux à deux composants, en termes de vitesse et de taux de polymérisation. Du point de vue holographie, les performances ne se classent donc pas de la même façon, en particulier lorsque les efficacités de diffraction atteintes pour l'ordre 1 et les taux de conversion sont comparés.

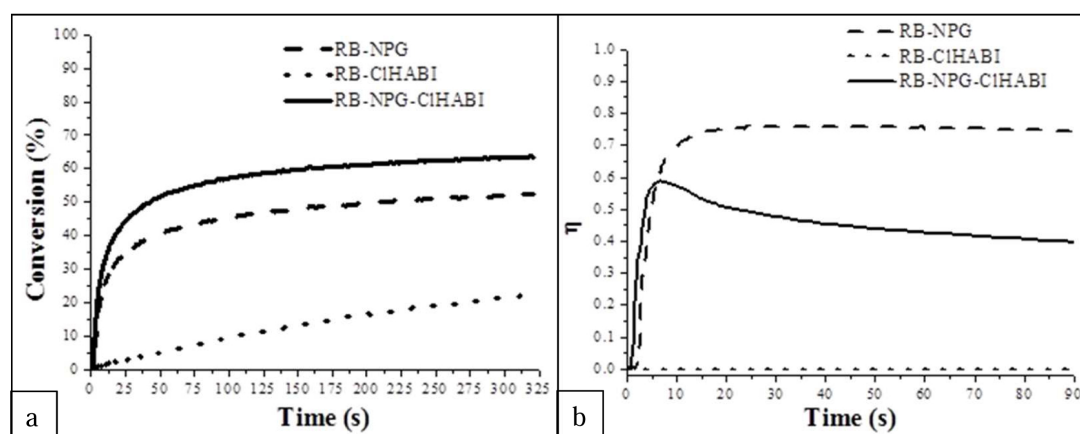


Figure 3.20 – Évolution pour les trois systèmes photopolymérisables de la famille RB-NPG-CIHABI : (a) du taux de conversion du monomère sous irradiation homogène à 532 nm et pour un éclairement de 22,5 mW/cm² et (b) du rendement de diffraction du réseau créé par interférence entre deux ondes planes à 514 nm et pour un éclairement de 25 mW/cm²

Vraisemblablement, le système à trois composants est trop performant du point de vue de la polymérisation. Il conduit à des chaînes polymères en cours de formation plus nombreuses :

- qui ont plus facilement tendance à se propager vers les zones sombres,
- qui rigidifient plus rapidement les zones claires, ce qui correspond à une augmentation locale de la viscosité et limite la diffusion du monomère des zones sombres vers les zones claires.

Ces deux processus ont un effet négatif sur la construction de l'hologramme et limite l'augmentation de la modulation d'indice de réfraction. En particulier, lorsque le milieu correspondant aux zones claires est devenu trop rigide et ne peut évoluer (occlusion des chaînes en croissance), il n'y a pas stabilisation du réseau, mais dégradation, puisque dans les zones sombres, le polymère peut encore évoluer. Cela se traduit par une chute du rendement de diffraction du composant.

En revanche pour le système RB-CIHABI, la figure d'interférences incidente ne génère pas de réseau holographique (Figure 3.20-b), même si ce photo-amorceur est capable d'induire la polymérisation du milieu (Figure 3.20-a). La réaction de polymérisation est ici intrinsèquement moins efficace que pour les deux autres systèmes (taux de conversion du monomère au moins deux fois plus faible au bout de 300 s d'irradiation). Par conséquent, moins de chaînes polymères sont créées dans les zones claires, il n'y a donc pas vitrification du milieu et les chaînes en croissance se propagent facilement dans les zones sombres, d'où l'absence de microstructuration du matériau.



Afin d'améliorer les résultats du couple photo-amorceur NPG-CIHABI, de nouvelles expériences d'enregistrement ont été effectuées en remplaçant le Rose Bengale (RB) par la Safranine O (SFH<sup>+</sup>), ce qui permet de prendre en compte les résultats acquis par Ahmad IBRAHIM lors de la caractérisation de ces systèmes du point de vue photochimique et l'étude de la réaction de polymérisation induite sous éclairage homogène [4].

#### IV.3.2 Systèmes de la famille SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI

Le Tableau 3.1 récapitule les résultats obtenus pour les systèmes des familles RB-NPG-CIHABI et SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI.

Système	Photopolymérisation homogène		Enregistrement d'un réseau par holographie		
	Vitesse de conversion initiale	Taux de conversion final	Temps d'inhibition	Vitesse de formation initiale	Rendement final (ordre 1)
RB-NPG	2%/s	53%	2 s	23%/s	78%
RB-CIHABI	0,1%/s	22%	Pas de formation de réseau		
RB-NPG-CIHABI	5%/s	63%	1 s	37%/s	40%
SFH <sup>+</sup> -NPG	8%/s	30%	0 s	20%/s	95%
SFH <sup>+</sup> -CIHABI	1%/s	39%	7 s	9%/s	88%
SFH <sup>+</sup> -NPG-CIHABI	8%/s	35%	0 s	30%/s	95%

**Tableau 3.1 – Comparaison des caractéristiques obtenues pour les deux premiers systèmes de l'étude**

Même si le système SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI ne présente pas un taux de conversion final élevé sous irradiation homogène (inférieur à 40%), il conduit à la vitesse initiale de polymérisation la plus élevée : après 3 s d'irradiation, le système SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI correspond à un taux de conversion de 20% alors qu'il est de 15% pour le système RB-NPG-CIHABI. En tant que support d'enregistrement holographique, parmi les systèmes présentés jusqu'ici, c'est le mélange SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI qui conduit aux meilleures performances. En effet, son rendement de diffraction final à l'ordre 1 est élevé (88%) et la formation du réseau est très rapide comparée à celle du système SFH<sup>+</sup>-CIHABI. Par rapport à l'autre système deux composants SFH<sup>+</sup>-NPG, le rendement final et la vitesse de formation s'équivalent, mais la stabilisation du réseau dans le système trois composants s'effectue plus rapidement.

Dans ce cas de figure, étant donné que le taux de conversion est moins élevé que pour le système étudié précédemment lors de l'enregistrement, lorsque la polymérisation est amorcée, le système n'est pas figé par la densité de polymère et permet ainsi une migration correcte des monomères vers les zones claires. Cela se traduit par un rendement de diffraction élevé. La vitesse de formation du réseau (Figure 3.21-b) reflète bien celle de la polymérisation pour les trois systèmes (Figure 3.21-a). Le système SFH<sup>+</sup>-CIHABI se stabilise plus tôt, sans doute à cause de son taux de conversion élevé, et ne présente pas un rendement aussi élevé que les deux autres systèmes.

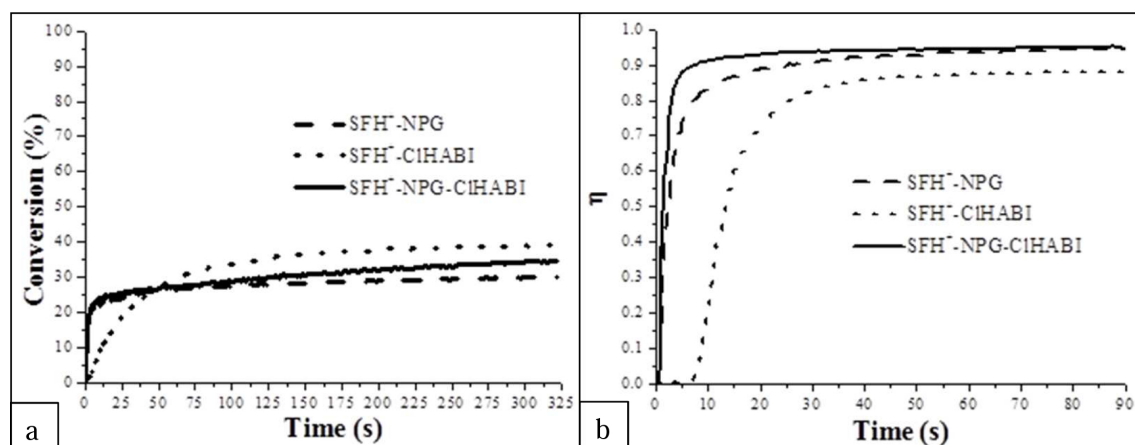


Figure 3.21 – Évolution pour les trois systèmes photopolymérisables de la famille SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI : (a) du taux de conversion des monomères sous irradiation homogène à 532 nm et pour un éclairement de 22,5 mW/cm<sup>2</sup> et (b) du rendement de diffraction du réseau créé par interférence entre deux ondes planes à 514 nm et pour un éclairement de 25 mW/cm<sup>2</sup>

Le système SFH<sup>+</sup>-NPG-CIHABI est donc celui qui conduit aux meilleures performances holographiques, du point de vue rendement de diffraction final et vitesse de formation du réseau, tout en se stabilisant rapidement à son maximum. Le dernier cas ici reporté est celui du système EMP-EDB-I250 qui a donné lieu à un travail approfondi d'optimisation des conditions d'irradiation, ce qui a ensuite conduit à des résultats pertinents.

#### IV.3.3 Systèmes de la famille EMP-EDB-I250

Le système à deux composants EMP-I250 présente une période d'inhibition de l'ordre de 3 s (Figure 3.22-b). Ensuite, le réseau est formé. Au bout d'une quinzaine de secondes, il se stabilise, atteignant un rendement de diffraction de 94% à l'ordre 1. Ce rendement, très élevé et meilleur que ceux des deux autres systèmes de la même famille : EMP-EDB ( $\eta = 0\%$ ) et EMP-EDB-I250 ( $\eta = 40\%$ ), est également supérieur à ceux obtenus avec les systèmes de la famille RB-NPG-CIHABI ( $\eta_{max} = 75\%$ ).

Cependant, il y a dégradation du réseau pour le système à trois composants EMP-EDB-I250 après 10 s d'irradiation. En effet, après une période d'inhibition plus courte (2 s), le réseau se détériore puisque son rendement de diffraction chute en passant de 94% à 50% en 26 s, puis diminue graduellement de 50% à 40% en 54 s. De plus, la formation du réseau avec le système à trois composants est légèrement plus rapide que celle du système à deux composants EMP-I250 (Figure 3.22-b).

Il n'y a pas création de réseau pour EMP-EDB, malgré une polymérisation efficace sous irradiation homogène présentant un taux de conversion final de 39% sous irradiation homogène, mais inférieur à ceux des deux autres systèmes (Figure 3.22-a). L'absence de réseau formé dans le système EMP-EDB peut s'expliquer de la même manière que celle du système RB-CIHABI (partie IV.3.1 de ce chapitre).

Les taux de conversion des systèmes EMP-I250 et EMP-EDB-I250 suivent une évolution similaire, pourtant, la formation d'un réseau holographique dans ces deux matériaux ne s'effectue pas de la même façon. Cela peut s'expliquer par le fait que les viscosités initiales de ces deux systèmes sont différentes. Lorsque la polymérisation s'effectue dans les zones claires lors de l'irradiation, si la viscosité du système à deux composants est relativement faible, les monomères peuvent facilement migrer des zones sombres vers les zones polymérisées.

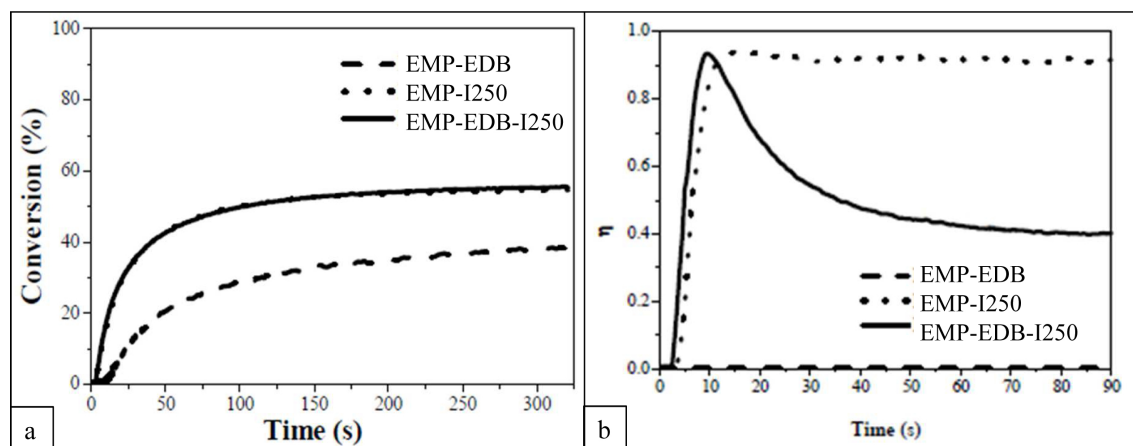


Figure 3.22 – Évolution pour les trois systèmes photopolymérisables de la famille EMP-EDB-I250 : (a) du taux de conversion (irradiation homogène à 532 nm, 25 mW/cm<sup>2</sup> pendant 350 s) et (b) du rendement de diffraction des réseaux enregistrés à 514 nm (25 mW/cm<sup>2</sup> pendant 90 s)

En revanche, si la viscosité du milieu est élevée, le déplacement des monomères est freiné, ce qui ne favorise pas la mise en place d'un gradient de densité de matière dans le matériau par diffusion des petites molécules. Simultanément, les chaînes polymères en croissance peuvent plus facilement se propager jusque dans les zones sombres. Le bilan des différents processus physico-chimiques mis en place par polymérisation inhomogène peut alors devenir négatif et correspondre à une diminution de la modulation d'indice de réfraction, donc du rendement de diffraction à l'ordre 1. Cela pourrait expliquer les performances holographiques du système à trois composants. Des mesures de viscosité seraient donc ici nécessaires afin de confirmer ou non cette explication.

Pour optimiser l'enregistrement holographique du système à trois composants EMP-EDB-I250, plusieurs paramètres peuvent être modifiés, tels que la puissance du laser d'écriture ou la durée de l'irradiation. L'objectif est ici de diminuer l'éclairement ou la dose reçue lors de la création du réseau, afin de limiter les processus à l'origine de la dégradation du réseau.

Dans le premier cas (Figure 3.23-a), avec une puissance d'irradiation environ 6 fois plus faible (4 mW/cm<sup>2</sup> au lieu de 25 mW/cm<sup>2</sup>), le rendement de diffraction augmente plus lentement et n'a toujours pas atteint son maximum au bout de 90 s d'exposition. Les deux courbes de rendement en fonction de la dose reçue (Figure 3.23-b) sont similaires jusqu'à 0,3 J/cm<sup>2</sup>. Ensuite, celle relative à 25 mW/cm<sup>2</sup> passe par un maximum et se stabilise à 40%. En revanche, la courbe correspondante à une irradiation à 4 mW/cm<sup>2</sup> est toujours

croissante jusqu'à  $0,34 \text{ J/cm}^2$ . Même si un enregistrement sur une durée plus importante serait ici nécessaire, afin d'interpréter correctement ces résultats expérimentaux, nous pouvons considérer que, pour  $4 \text{ mW/cm}^2$ , le milieu se rigidifie beaucoup plus lentement. De plus, le gradient de concentration en monomères finissant par être élevé entre les zones sombres et claires après  $0,2 \text{ J/cm}^2$ , ces molécules parviennent à migrer vers les franges brillantes, même si la viscosité est plus élevée que celle du système à deux composants.

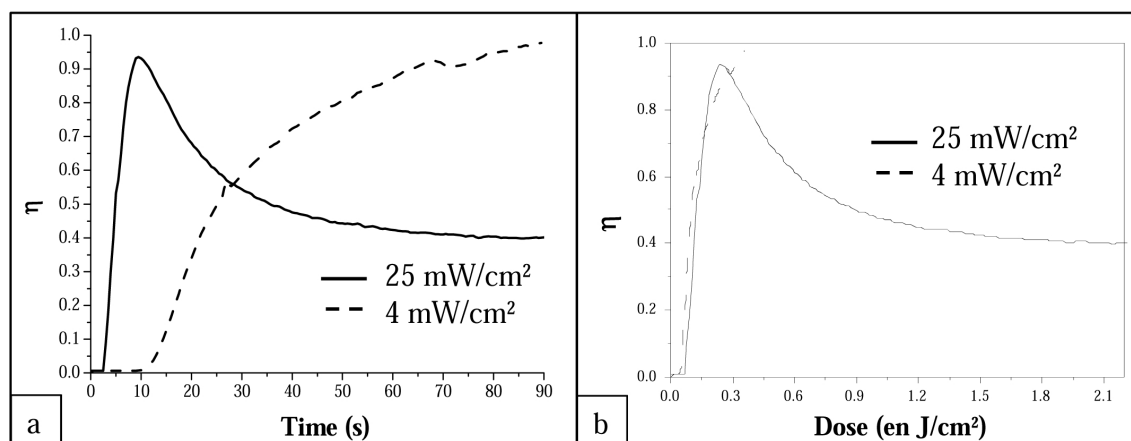


Figure 3.23 – Influence de l'éclairement incident sur la formation du réseau à 514 nm, pour le système EMP-EDB-I250 : en fonction du temps (a) et en fonction de la dose reçue (b)

Lorsque le paramètre variable est la durée de l'irradiation, des résultats positifs sont aussi obtenus. En stoppant l'irradiation au bout de 8 s pour un éclairement de  $25 \text{ mW/cm}^2$ , un réseau de diffraction stable et présentant un rendement de diffraction de 92% est créé (Figure 3.24).

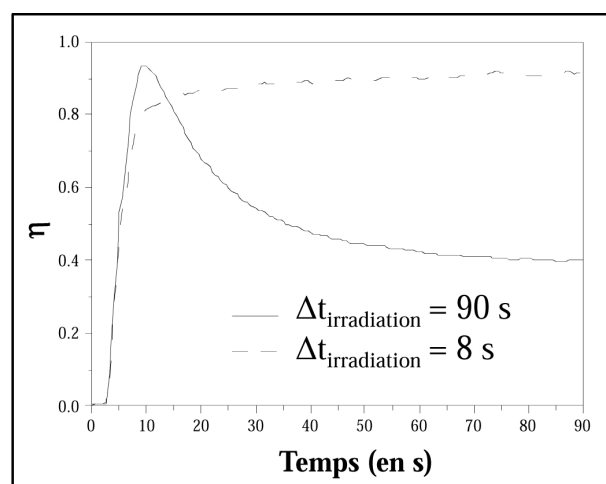


Figure 3.24 – Influence de la durée de l'irradiation sur la formation du réseau à 514 nm, pour le système EMP-EDB-I250

Dans ces conditions, la modulation d'indice de réfraction augmente progressivement et continue à se renforcer, même après arrêt de l'irradiation. Ici, il est donc possible de tirer profit de la post-polymérisation s'effectuant dans l'obscurité. À priori, au bout de 8 s, le

milieu n'est pas complètement rigidifié. En absence de photons incidents, le nombre de chaînes polymères en croissance diminue rapidement. Ces dernières ont donc moins tendance à se propager vers les zones sombres. Tout cela permet aux monomères de pouvoir simultanément diffuser vers les franges claires du réseau. Ces molécules contribuent alors positivement à l'accroissement du gradient de densité de matière, donc à l'augmentation du rendement de diffraction du réseau qui finit par se stabiliser à une valeur très élevée.

Ces deux dernières expériences montrent donc que la détérioration du réseau sous irradiation prolongée à 25 mW/cm<sup>2</sup> pour le système à trois composants est une conséquence de la production trop importante de radicaux dans le milieu lors de la structuration par voie holographique.

#### IV.3.4 Bilan

Les systèmes à trois composants correspondant en général à de très bons taux et vitesse de polymérisation ne sont pas toujours les meilleurs candidats pour l'enregistrement de réseaux par holographie. En effet, leur cinétique de polymérisation peut influencer positivement la formation du réseau, comme c'est le cas pour le système SFH<sup>+</sup>-NPG-ClHABI, mais aussi négativement pour les systèmes RB-NPG-ClHABI et EMP-EDB-I250, pour lesquels le réseau se détériore après passage par un rendement de diffraction maximum. Malgré tout, pour l'éviter, il est possible de modifier les paramètres d'enregistrement holographique, afin d'obtenir de meilleurs résultats. Le système SFH<sup>+</sup>-NPG-ClHABI est le plus performant en termes de vitesse de formation du réseau (la plus élevée), de rendement d'efficacité (le plus élevé) et de temps d'inhibition (le plus court).

## Conclusion

Outre l'adaptation des formulations aux contraintes optiques liées à la mise en œuvre d'une figure d'interférences comme source d'éclairement, tout ce travail conduit à une réflexion sur les cinétiques des réactions de photopolymérisation puisque l'illumination se fait dans un volume extrêmement réduit. Les phénomènes de diffusion de matière ou l'effet inhibiteur de l'oxygène dissout dans les formulations prennent une importance non négligeable à l'échelle sub-micrométrique. La compréhension des mécanismes réactionnels ne peut s'envisager qu'en considérant le matériau photopolymérisable dans son ensemble. Ainsi, c'est par analyse et synthèse de l'ensemble des travaux ici présentés qu'il est ensuite possible d'optimiser le procédé recherché et d'aboutir à des systèmes de plus en plus performants.

Les nouveaux matériaux photopolymérisables considérés dans cette étude possèdent un système photo-amorceur composé de trois produits (un colorant et deux co-amorceurs). Cette configuration leur permet d'augmenter leurs performances d'un point de vue cinétique en termes de vitesse de polymérisation et de taux de conversion, qui sont plus élevés que pour les matériaux avec un système à deux composants (un colorant et un co-amorceur).

Lors des enregistrements holographiques, les systèmes à trois composants ont généralement présenté des vitesses de formation de réseaux plus élevées que celles des systèmes à deux composants. Cela est en accord avec les vitesses de conversion des deux types de

systèmes obtenues sous irradiation homogène du milieu. En revanche, concernant les efficacités de diffraction à l'ordre 1 atteintes par les réseaux créés avec les systèmes à trois composants, il faut parfois optimiser les paramètres d'enregistrement pour obtenir des résultats au moins égaux à ceux des systèmes à deux composants. Les nouvelles formulations à trois composants pourraient être, à terme, utilisées comme matériau support pour le stockage optique d'information.

La suite de ce manuscrit présente les travaux expérimentaux menés dans le but de répondre au deuxième objectif proposé, à savoir la mise en place d'un nouveau protocole de microstructuration d'un matériau sol-gel hybride, afin de fabriquer des EODs pour le prototypage et la production de petites séries.

## Annexes

### Annexe 1 : Calcul du pas de l'interfrange du réseau sinusoïdal créé par interférence de deux ondes planes

Dans le cas de deux ondes planes où les polarisations sont parallèles, la distribution d'intensité de la figure d'interférences est donnée par [41] :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) = (I_1 + I_2)[1 + V \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2)] \quad (3.8)$$

avec  $I_i$  l'intensité de l'onde  $i$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) et  $\varphi_1 - \varphi_2$  le déphasage entre les deux ondes.

Ce déphasage peut être noté  $\Delta\varphi$  et défini par :

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{2\pi\delta}{\lambda_e} \quad (3.9)$$

avec  $\lambda_e$  la longueur d'onde d'écriture et  $\delta$  la différence de marche entre les deux ondes.

La visibilité  $V$  est le paramètre caractérisant le contraste existant entre les franges d'interférences et est définie par :

$$V = \frac{2\sqrt{I_1 \cdot I_2}}{I_1 + I_2} \quad (3.10)$$

À noter que le contraste est maximal et égal à 1, lorsque  $I_1 = I_2$ .

L'intensité en un point quelconque de la figure d'interférences peut alors s'écrire sous la forme :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cdot \cos(\Delta\varphi) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda_e}\right) \quad (3.11)$$

Les interférences sont constructives lorsque les ondes sont en phase, c'est-à-dire que :

$$\Delta\varphi = 2k\pi \Leftrightarrow \frac{2\pi\delta}{\lambda_e} = 2k\pi \Leftrightarrow \delta = k\lambda_e \text{ (avec } k \text{ entier)} \quad (3.12)$$

Par projection dans la base de travail,

$$\delta = x.\sin(\theta_e) \Leftrightarrow x = \frac{k.\lambda_e}{\sin(\theta_e)} \quad (3.13)$$

Dans ce cas, on a :

$$\cos(\Delta\varphi) = 1 \Rightarrow I = 4I_0 \quad (3.14)$$

si le contraste est maximal ( $I_1 = I_2 = I_0$ ).

Les interférences sont destructives lorsque les ondes sont en opposition de phase, c'est-à-dire que :

$$\Delta\varphi = \pi + 2k\pi \Leftrightarrow \frac{2\pi\delta}{\lambda_e} = \pi + 2k\pi \Leftrightarrow \delta = (2k + 1)\frac{\lambda_e}{2} \text{ (avec } k \text{ entier)} \quad (3.15)$$

Par projection dans la base de travail,

$$\delta = x.\sin\theta_e \Leftrightarrow x = \frac{(2k + 1)\lambda_e}{2.\sin\theta_e} \quad (3.16)$$

Dans ce cas, on a :

$$\cos(\Delta\varphi) = -1 \Rightarrow I = 0 \quad (3.17)$$

si le contraste est maximal ( $I_1 = I_2$ ).

L'interfrange de la figure d'interférences est alors donné par la relation [39, 40] :

$$\Lambda = \frac{\lambda_e}{2.\sin(\theta_e)} \quad (3.18)$$

avec  $\Lambda$  l'interfrange,  $\lambda_e$  la longueur d'onde d'écriture et  $\theta_e$  le demi-angle entre les deux ondes d'écriture.

**Annexe 2 : Complément de l'interprétation des résultats - Article dans la revue "Photochemical & Photobiological Sciences"**



## Optimization of a photopolymerizable material based on a photocyclic initiating system using holographic recording†

A. Ibrahim,<sup>a</sup> C. Ley,<sup>a</sup> X. Allonas,<sup>\*a</sup> O. I. Tarzi,<sup>a</sup> A. Chan Yong,<sup>b,c,d</sup> C. Carré<sup>b,d</sup> and R. Chevallier<sup>e</sup>

Received 12th April 2012, Accepted 21st May 2012

DOI: 10.1039/c2pp25099c

A set of photoinitiating systems (PIS) for free radical photopolymerization was studied using time-resolved spectroscopic experiments, real-time FTIR and holographic recording. It is shown that the efficiency of the photoinitiating system can be drastically increased when a redox additive is added to the conventional dye/coinitiator system by virtue of photocyclic behaviour. The homogeneous photopolymerization process was found to reach a fast vitrification, limiting the conversion at about 55%. By contrast, holographic recording underlines the differences in photoinitiating system reactivity, allowing diffraction efficiencies close to unity for the most reactive PIS.

### Introduction

Light induced polymerization reactions are employed in quite different technical applications that have become beneficial to humans. These applications include microelectronics, information technologies, optical fibers, dental materials, printing inks, paints and varnishes.<sup>1–3</sup> In other words, various kinds of polymers can be synthesized by light-induced chemical processes, a technique commonly denoted by the term photopolymerization. A key component of this process is the photoinitiating system, which is responsible for the absorption of light and its conversion into chemical energy.

Among these applications, photopolymeric materials have been revealed to be the best choice for holographic recording, promoting holography as a compelling choice for next-generation data storage needs.<sup>4</sup> In holography and display devices, photopolymers were developed primarily for the display of single images due to the refractive index variations or relief profiles generated by an optical interference pattern.<sup>5,6</sup> Compared to inorganic photorefractive materials, photopolymers have much higher sensitivity due to chemical amplification effects, large dynamical range and high versatility of the formulations. Additionally, this is a relatively low cost one step process.<sup>7–11</sup> Data storage applications require materials corresponding to more critical properties, such as hologram

shrinkage or stability, and different classes of recording polymer materials have been studied extensively in the past decade. In this area, epoxy resin associated to a triacrylic monomer,<sup>12</sup> polymers based on mixture of polyvinylalcohol and acrylamide or sodium acrylate,<sup>5</sup> nanocomposite materials in the form of an acrylamide-based polymer containing zeolite nanoparticles<sup>13</sup> or consisting of an acrylate monomer in poly(methylmethacrylate) doped with ZrO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> nanoparticles<sup>14</sup> were described.

Tailoring of photopolymeric materials is one specific application of visible light photoinitiating systems (PIS).<sup>2,5,15</sup> Basically, visible light PIS comprises a dye chosen to absorb at a specific irradiation wavelength and a coinitiator that produces free radicals able to initiate the polymerization reaction.<sup>2,3</sup> However, these two-component PIS have moderate photopolymerization efficiency, and the addition of a third component was found to be beneficial for improving the performance of these systems. In that case, secondary redox reactions take place after the primary photochemical reaction, and a higher yield of initiating species is obtained. Therefore, three-component photoinitiating systems have been found to be by far more efficient than the corresponding two-component systems.<sup>2,16–19</sup> However, the actual effects of coinitiator concentration, monomer structure, resin viscosity and redox potentials are still unclear.

Recently, the efficiency of three-component PIS based on pyromethene dyes for free radical polymerization was discussed. It was shown that the photopolymerization efficiency of the three-component PIS containing an amine and a triazine derivative together with the pyromethene dye is higher than that of the corresponding two-component systems, and the effect of the relative concentration of the coinitiator was detailed.<sup>20,21</sup>

Pyromethene dyes present encouraging properties as efficient photosensitizers. Their photophysical properties are well known and they show attractive laser performance.<sup>22–27</sup> Strong absorption and fluorescence bands in the visible region were observed for this family of dyes.<sup>21,28</sup> In addition, their high laser efficiencies are not only due to their high emission quantum yield

<sup>a</sup>Laboratory of Macromolecular Photochemistry and Engineering, University of Haute Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France. E-mail: xavier.allonas@uha.fr; Fax: +33 389335014; Tel: +33 389335011

<sup>b</sup>UEB, Université Européenne de Bretagne, France

<sup>c</sup>Institut Mines-Télécom, Télécom Bretagne, Optics Department, Technopôle Brest Iroise CS 83818, 29238 Brest Cedex 3, France

<sup>d</sup>CNRS, UMR 6082 FOTON, Enssat, 6 rue de Kerampont, BP 80518, 22305 Lannion, France

<sup>e</sup>Institut Mines-Télécom, Mines de Douai, 941 Rue Charles Bourseul, 59508 Douai Cedex, France

† This article is published as part of a themed issue in honour of Jean-Pierre Desvergne on the occasion of his 65th birthday.

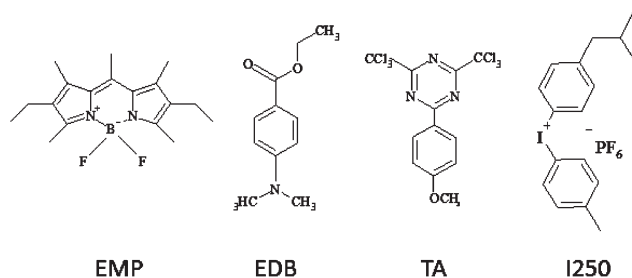
( $\phi_f > 0.8$ ), but also to the low probability of triplet formation and triplet–triplet absorption over the laser spectral region,<sup>27,29–32</sup> leading to high photostability.<sup>33–37</sup> Thus, many applications were developed with these compounds in various fields, such as optoelectronics,<sup>38,39</sup> solid-state dye lasers,<sup>27,40–42</sup> fluorescent probes in biochemical procedures,<sup>43,44</sup> visible laser imaging<sup>29,42</sup> and photoinitiators for free radical photopolymerization.<sup>45,46</sup> In addition, the laser efficiency and photostability of pyrromethene dyes have been widely studied in hosts like methacrylate-based polymers, hybrid sol–gel materials and solutions.<sup>34,35</sup> Moreover, these organic dyes have been used as fluorescent compounds in a polymeric host for 3D optical data storage.<sup>47,48</sup>

In this work, we used a photopolymerizable resin, optimized as an efficient holographic recording medium, to probe the reactivity of photoinitiating systems based on a pyrromethene dye (EMP). We investigated the combination of three different coinitiators considering an amine (EDB) as the electron donor and an electron acceptor, which could be either a triazine derivative (TA) or an iodonium salt (I250). Time resolved spectroscopy experiments allow us to describe the behaviour of the different photoinitiating systems. It is found that the dye is involved in a photocyclic reaction in which each photon absorbed leads to two initiating radicals. Accordingly, a mechanism is proposed in full agreement with our previous works.<sup>20,21</sup> Real-time FTIR spectroscopy (RT-FTIR) was used to characterize the photopolymerization kinetics of these systems by following the evolution of monomer conversion during the photopolymerization reaction. The influence of the experimental conditions (irradiation intensity and irradiation time) on the performance of these PIS using holographic recording was also examined by recording the diffraction efficiency as a function of irradiation time. This kinetic study of grating formation is discussed according to the RT-FTIR photopolymerization experiments. It is shown that holographic recording reveals interesting features of PIS reactivity, which are levelled off when studied by RT-FTIR.

## Experimental

### Chemicals

2,6-Diethyl-1,3,5,7,8-pentamethylpyrromethene BF<sub>2</sub> complex (EMP) was purchased from Exciton. Ethyl-4-(dimethylamino)-benzoate (EDB) was obtained from Aldrich, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine (TA) and (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-iodonium hexafluorophosphate (I250) were gifts from PCAS (France) and Ciba SpA. (Switzerland), respectively. Their chemical structures are given in Scheme 1.



Scheme 1

### Photopolymerizable resin

The reactive resin was a liquid mixture of different monomers:

- 30 wt% of a hexafunctional aliphatic urethane acrylate oligomer (Ebecryl 1290, Cytec) acting as primary oligomer;
- 15 wt% of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate and 15 wt% of vinyl neononanoate, both from Aldrich. The vinyl ester monomer is known to copolymerize very easily with acrylic monomers. The partial fluorination of host polymer matrices resulted in improved optical properties and better defined morphologies;<sup>49,50</sup>
- 4.6 wt% of *N*-vinyl pyrrolidinone (Aldrich), which is a standard reactive additive introduced in photopolymerizable systems;<sup>51</sup>
- 4.6 wt% of trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (Aldrich), which is a trifunctional thiol able to increase the photopolymerization rate in air and leading to higher monomer conversions.<sup>51</sup>

The choice of the formulation was governed by earlier experiments performed in the field of visible curable systems and the use of fluorinated acrylate monomers for the recording of holographic polymer-dispersed liquid crystals (LC) transmission gratings.<sup>52,53</sup>

For all experiments, the photoinitiating system was introduced in the resin in the following weight ratio: 0.2 wt% of dye, 0.6 wt% of electron donor and 1 wt% of electron acceptor.

### Cyclic voltammetry

Redox potentials were measured by cyclic voltammetry using a potentiostat (Princeton Applied Research 263A) at a scan rate of 1 V s<sup>−1</sup> in acetonitrile, with platinum as both working and auxiliary electrodes, and a saturated calomel reference electrode (KCl in methanol). Measurements were performed in acetonitrile using 0.1 M of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Aldrich) as supporting electrolyte. The samples were bubbled with argon for 20 minutes prior to the analysis. Ferrocene was used as a standard.<sup>54</sup>

### RT-FTIR measurements

The study of photopolymerization kinetics was carried out by real-time FTIR (RT-FTIR) technique using a Vertex 70 FTIR spectrometer (Bruker Optik), equipped with a MCT detector working in the rapid scan mode. This allows an average of 4 scans per s collection rate using a resolution of 4 cm<sup>−1</sup>. The IR spectra were then recorded during sample irradiation using a green laser diode emitting at 532 nm (Roithner Lasertechnik, 50 mW), which was adapted to the FTIR spectrometer by means of a light guide. The irradiation intensity was adjusted at 25 mW cm<sup>−2</sup> on the sample. To prevent the diffusion of oxygen into the sample during the irradiation, experiments were carried out by laminating the resin between two polypropylene films and two CaF<sub>2</sub> windows. The thickness of the sample was adjusted using a 25 μm teflon spacer. The spectra were recorded between 600 and 3900 cm<sup>−1</sup>.

The kinetics of the polymerization were measured by following the disappearance of the C=C bond stretching signal at 1637 cm<sup>−1</sup>. The degree of conversion is directly related to the

decrease of peak area at  $1637\text{ cm}^{-1}$   $A_{1637}$ , and was calculated according to:

$$C(\%) = \frac{(A_{1637})_0 - (A_{1637})_t}{(A_{1637})_0} \times 100 \quad (1)$$

where  $(A_{1637})_0$  and  $(A_{1637})_t$  are the area of the IR absorption band at  $1637\text{ cm}^{-1}$  of the sample before exposure and at time  $t$  respectively. A good estimate of the maximum rate of conversion  $R'_p$  was determined by the slope of the conversion kinetics at the inflection point. The conversion rate  $R'_p$  is linearly related to the rate of polymerization  $R_p$  by  $R'_p = R_p \times 100/[M_0]$  where  $[M_0]$  is the initial monomer concentration (*i.e.* before exposure). According to this linear relationship, the values of conversion rate  $R'_p$  will be reported in this work.<sup>55</sup>

### Spectroscopy measurements

Laser flash photolysis experiments (LFP) were carried out exciting at  $532\text{ nm}$  with a nanosecond Nd-YAG laser (Powerlite 9010, Continuum), operating at  $10\text{ Hz}$ . The transient absorption analysis system (LP900, Edinburgh Instruments) uses a  $450\text{ W}$  pulsed Xe arc lamp, a Czerny–Turner monochromator, a fast photomultiplier, and a transient digitizer (TDS 340, Tektronix).<sup>56</sup> The instrumental response was about  $7\text{ ns}$ . The observation wavelength is indicated in each case. Experiments were performed in acetonitrile under Ar bubbling.

A FluoroMax-4 (Horiba, Jobin-Yvon) spectrofluorimeter coupled with Time-Correlated Single-Photon Counting (TCSPC) accessory was used to measure steady-state fluorescence spectra and singlet excited state lifetimes. NanoLEDs were used as pulsed excitation source leading to a time resolution of around  $200\text{ ps}$ . The measurements were performed in acetonitrile solutions under argon bubbling at room temperature.

The quenching rate constants  $k_q$  of the excited states were obtained according to the Stern–Volmer analysis where the reciprocal lifetime  $\tau^{-1}$  is plotted as a function of quencher concentration:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q[Q] \quad (2)$$

where  $[Q]$  is the molar concentration of quencher,  $k_q$  the quenching rate constant and  $\tau_0$  the singlet state lifetime in the absence of quencher.

### Holographic recording

The samples were prepared by embedding the photopolymerizable formulation between two glass-substrates. Calibrated glass beads were used as spacers to guarantee the thickness of the system around  $20\text{ }\mu\text{m}$ .

During holographic recording, a sinusoidal light pattern is generated by the interferences of the two incident plane waves and is converted into a modulation of the refractive index in the photopolymerizable matrix.<sup>57,58</sup> The two incident s-polarized beams were of equal intensity, corresponding to a total power density of  $4$  or  $25\text{ mW cm}^{-2}$  on the photosensitive sample with a beam diameter of  $2.5\text{ cm}$ . When the photopolymerizable system is illuminated by the sinusoidal interference pattern,

an inhomogeneous polymerization reaction and dye bleaching take place.<sup>57,58</sup> Monomer and sensitizer consumption in the bright regions led to concentration spatial gradients of monomer and sensitizer molecules, which, in turn, led to diffusion processes. The coupling between photochemical conversion and mass transport results in regions with various matter densities. A modulation of the refractive index is created, giving rise to volume thick phase gratings with high diffraction efficiencies and low scattering noise. In this work, laminated layers were used to give rise only to a modulation of the refractive index, *i.e.* to suppress any generation of surface relief. The obtained transmission gratings were recorded with a  $514\text{ nm}$  actinic laser light (Coherent Innova 308C Argon Ion laser). The fringe spacing is adjusted to *ca.*  $0.9\text{ }\mu\text{m}$  and exposure duration of *ca.*  $90\text{ s}$ . The fact that no chemical post-treatment was needed for this recording medium, allowed the continuous follow up of the process during exposure with an inactinic reading light beam (HeNe laser at  $633\text{ nm}$ ), which is more or less diffracted. The diffraction efficiency at  $633\text{ nm}$  ( $\eta$ ) was defined by the ratio of the intensity of the first diffraction order to the diffracted plus transmitted light intensities. This measurement instead of the ratio of the diffracted intensity by the incident intensity at  $633\text{ nm}$  was performed in order to rule out Fresnel losses in the determination of the grating diffraction efficiency. The rate of grating formation  $R_\eta$  is calculated as:

$$R_\eta = \frac{d\eta}{dt} \quad (3)$$

### Mechanistic studies of the PIS

The photophysical and electrochemical properties of EMP are given in Table 1.

According to the literature data and to the redox properties of the pyromethene dye and the coiniciators used, a photoinduced electron transfer reaction is expected between the singlet excited states of the EMP dye and the coiniciators.<sup>20,21,28</sup> The values of the Gibbs free energy change  $\Delta G_{et}$  for photoinduced electron transfer is given by the Rehm–Weller equation:<sup>59</sup>

$$\Delta G_{et} = E_{ox} - E_{red} - E^* + C \quad (4)$$

**Table 1** Photophysical and electrochemical properties of EMP, EDB, TA and I250

	EMP <sup>a</sup>	EDB <sup>b</sup>	TA <sup>b</sup>	I250 <sup>b</sup>
$\lambda_{max}$ (nm)	515			
$\lambda_{max}^{EM}$ (nm)	536			
$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1}\text{ s}^{-1}$ )	70 400			
$E_S$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	54.6			
$\tau_f$ (ns)	6.8			
$\phi_f$	0.85			
$E_T$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	40.2			
$\tau_T$ ( $\mu\text{s}$ )	33			
$E_{ox}$ (V/SCE)	1.07	1.07		
$E_{red}$ (V/SCE)	-1.24		-0.99	-0.82

<sup>a</sup> From ref. 28. <sup>b</sup> This work.



where  $E_{\text{ox}}$  and  $E_{\text{red}}$  are the half-wave oxidation and reduction potentials for the donor and the acceptor, respectively.  $E^*$  stands for the energy of the excited state. The Coulombic term  $C$  is usually neglected in polar solvents.

The calculated Gibbs free energy  $\Delta G_{\text{et}}$  for the different EMP/coinitiator systems are gathered in Table 2. The data indicate that the intermolecular electron transfer process is not favourable in the ground state, a fact which rules out any dark reaction. Positive values of  $\Delta G_{\text{et}}$  are also obtained for the reaction of the triplet excited state of EMP ( $^3\text{EMP}$ ) and all coinitiators, indicating that the photoinduced electron transfer process is not thermodynamically favourable from  $^3\text{EMP}$ .

More interestingly, the  $\Delta G_{\text{et}}$  values between the singlet excited state of EMP ( $^1\text{EMP}$ ) and all coinitiators are negative. As EMP is known to exhibit a high fluorescence quantum yield ( $\phi_F = 0.85$  in acetonitrile<sup>28</sup>), the photoreactivity of EMP is expected to occur predominantly from the singlet excited state  $^1\text{EMP}$ .

The values of the  $^1\text{EMP}$  quenching rate constants  $k_q$  with the different coinitiators were determined by TCSPC (cf. Table 3). As can be seen, TA leads to a quenching rate constant of  $k_q^{\text{TA}} = 1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is close to the diffusion limit in acetonitrile ( $2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). A comparable high quenching rate constant value was obtained for I250 ( $9.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). The quenching rate constant obtained for EDB is significantly lower (i.e.  $4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), in line with the calculated  $\Delta G_{\text{et}}$  values (Table 2).

Pseudo-first order reaction rates (i.e.  $k_q \times [\text{Coinitiator}]$ ) were calculated (Table 3) at coinitiator concentrations found in the resin formulation, namely:  $[\text{EDB}] = 1.85 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{TA}] = 5.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  and  $[\text{I250}] = 1.75 \times 10^{-2} \text{ M}$ . As can be seen, the reaction rate with EDB is 10 or 100 times lower than those with TA or I250, respectively. These data indicate that the  $^1\text{EMP}$  reacts first with the electron acceptor (TA or I250) in the case of three component systems.

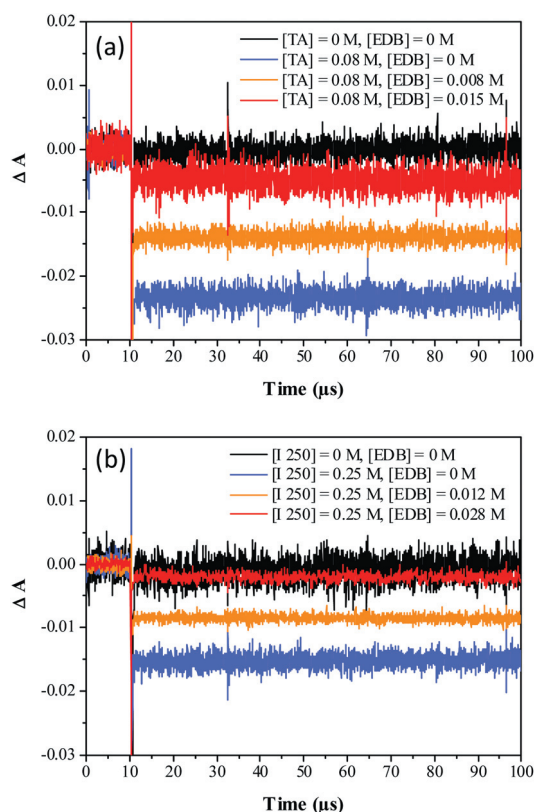
Fig. 1 shows the EMP photobleaching signal at 510 nm after addition of TA or I250 and after laser pulse excitation at 532 nm. As can be seen, the photoinduced electron transfer between  $^1\text{EMP}$  and the acceptors leads to long-lived species and no ground state recovery is observed: this is attributed to the formation of  $\text{EMP}^{\cdot+}$ , which does not recombine within the experimental time window. The fast cleavage of  $\text{TA}^{\cdot-}$  or I250 prevents

any back electron transfer, a fact which increases the quantum yield of radical formation. Unfortunately,  $\text{EMP}^{\cdot+}$  cannot be detected, probably due to the low absorption properties of this transient.<sup>28,30</sup> Subsequent addition of EDB in the solution leads to a reduction reaction of  $\text{EMP}^{\cdot+}$  by EDB, yielding to the recovery of the dye in the ground state and the formation of the radical cation  $\text{EDB}^{\cdot+}$ . This is clearly highlighted in Fig. 1, which shows that the photobleaching of EMP by TA and I250 is lowered when increasing the amount of added EDB. The observation of this secondary reaction between  $\text{EMP}^{\cdot+}$  and EDB is in line with the corresponding free energy change, which could be calculated as:

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}}^{\text{EDB}} - E_{\text{ox}}^{\text{EMP}} = 0 \quad (5)$$

taking into account that  $E_{\text{red}}^{\text{EMP}^{\cdot+}} = E_{\text{ox}}^{\text{EMP}}$ . On the basis of a conventional Rehm–Weller model, one can assume a corresponding rate constant of  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which leads to a lifetime of about 100 ns for the radical cation at a EDB concentration of 0.01 M. The radical cation  $\text{EDB}^{\cdot+}$  created during this reaction undergoes a deprotonation reaction, which yields the formation of a second initiating radical.

The proposed mechanisms for the three component systems based on EMP/EDB/TA and EMP/EDB/I250 are shown in Scheme 2. In a first step, a photoinduced electron transfer process takes place from  $^1\text{EMP}$  to the electron acceptor, yielding to the formation of the radical cation of the dye ( $\text{EMP}^{\cdot+}$ ) and the



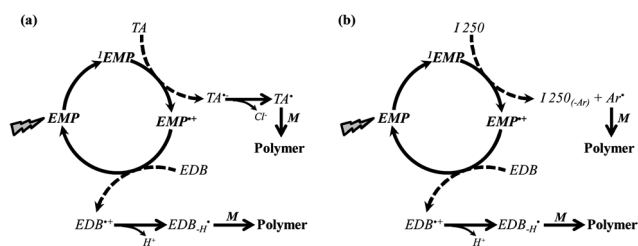
**Fig. 1** EMP photobleaching signal measured at 510 nm in acetonitrile solution under Ar bubbling: effect of EDB addition on (a) EMP/TA solution and (b) EMP/I250 solution. Irradiation at 532 nm.

**Table 2** Gibbs free energy ( $\Delta G_{\text{et}}$ ) values for ground and excited states electron transfer reactions of EMP/coinitiator systems

$\Delta G_{\text{et}}$ (eV)	Ground state	Singlet state	Triplet state
EDB	2.31	-0.06	0.57
TA	2.06	-0.31	0.32
I250	1.89	-0.48	0.15

**Table 3**  $^1\text{EMP}$  quenching rate constants  $k_q$  and corresponding pseudo-first order reaction rates with the different coinitiators studied

Coinitiator	$k_q \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	$k_q \times [\text{Coinitiator}] \text{ (s}^{-1}\text{)}$
EDB	$4.5 \times 10^8$	$8.3 \times 10^6$
TA	$1.3 \times 10^{10}$	$7.4 \times 10^7$
I250	$9.0 \times 10^9$	$1.6 \times 10^8$



Scheme 2

corresponding radical anion  $TA^{\bullet-}$  of triazine or the reduced form of the iodonium salt.

Then, for both acceptors, a fast cleavage occurs to produce the initiating triazinyl radical ( $TA^{\bullet}$ ) or an aryl radical ( $Ar^{\bullet}$ ) for I250.<sup>2,3</sup> In a second step, the reaction of  $EMP^{\bullet+}$  with EDB leads to the production of a second radical. Moreover, the dye is recovered and is thus available for being invested in further photoreaction. Ideally, the dye is recovered as long as both donor and acceptor are present in the medium, leading to two initiating radicals formed per absorbed photon. Obviously, the efficiencies of the different reactions involved in such photocyclic initiating systems (PCIS) are lower than 100%, the dye is not completely recovered and there are less than two radicals produced by a cycle. The actual quantum yields depend on coinitiator concentrations, reaction rate constants and lifetimes of excited states and radicals. Nevertheless, PCIS have higher reactivity than two components PIS.

## Photopolymerization experiments

### EMP/EDB/TA systems

The evolution of the conversion with irradiation time for EMP/EDB/TA system are displayed in Fig. 2, and the corresponding data are collected in Table 4. The two-component photoinitiating system EMP/EDB shows the lowest conversion rate  $R'_p$  and final conversion with values around  $0.8 \text{ s}^{-1}$  and 44%, respectively.

In addition, holographic recording experiments reveal that this system is not able to give rise to a significant refractive index modulation, *i.e.* the diffraction efficiency value  $\eta$  is zero (*cf.* Fig. 3(a)). It seems that the minimum energy threshold is higher for holographic recording than for homogeneous polymerization. This behaviour can be rationalized by taking into account the gelation point of the photopolymerized systems. Indeed, homogeneous exposure under RT-FTIR conditions leads to the observation of a small decrease in the double bonds, *i.e.* some monomer is converted into short polymeric chains: the system EMP/EDB does not lead to any solid film, and indeed the resin, although more viscous, is still liquid after exposure. As a consequence, under holographic recording, the conversion being below the gelation point, these short polymeric chains are slowly diffusing in the dark areas, a fact which vanishes the modulation of the refractive index.

The two-component system based on EMP/TA appears to be more efficient (*cf.* Fig. 2 and 3(a)). Even if the final conversion is only slightly increased compared to EMP/EDB, the conversion rate is higher by a two-fold factor (*cf.* Table 4). In that case,

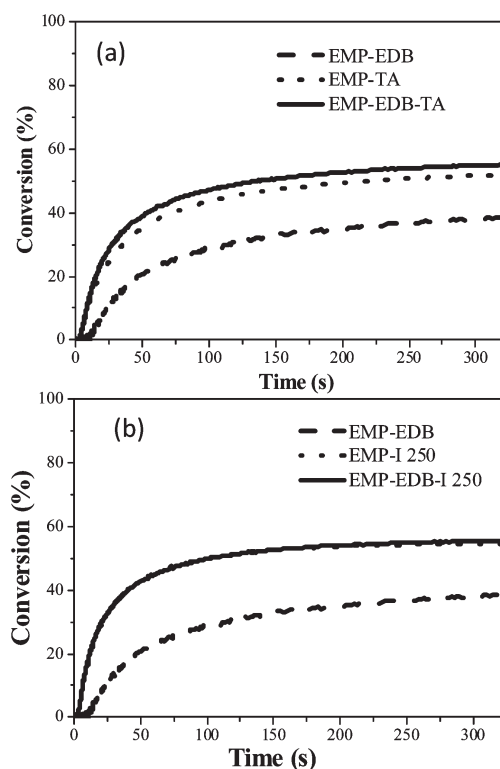


Fig. 2 Conversion curves of the different photoinitiating systems upon green laser exposure at 532 nm (irradiance =  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

Table 4 Characteristic parameters for the photopolymerization using different EMP based photoinitiating systems. Inhibition time ( $t_{inh}$ ), rate of conversion  $R'_p$  ( $\text{s}^{-1}$ ), maximum conversion  $C_{max}$  (%), maximum diffraction efficiency ( $\eta_{max}$ ), maximum rate of grating formation ( $R_\eta$ ).

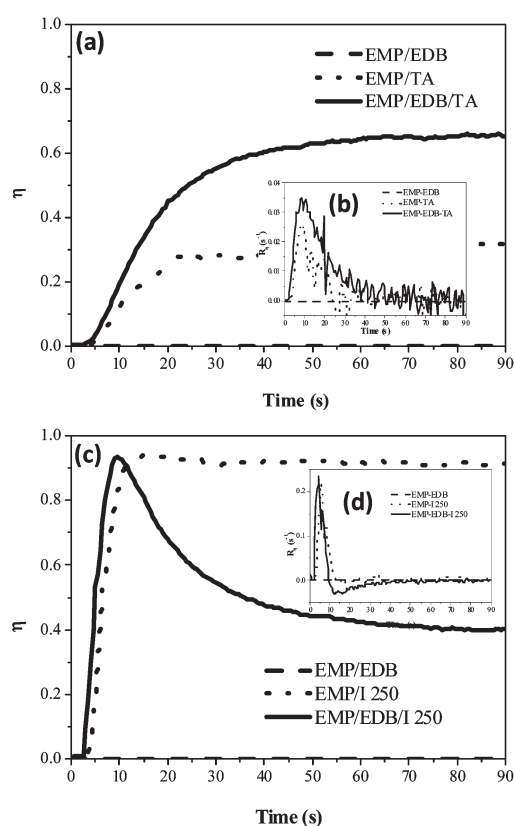
Coinitiators	$t_{inh}^a$ (s)	$R'_p^a$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$C_{max}^a$ (%)	$\eta_{max}^b$	$R_\eta^b$ ( $\text{s}^{-1}$ )
EDB	4.6	0.8	44.5	0	0
TA	3.1	1.2	52.0	0.32	0.025
EDB-TA	2.7	1.4	55.5	0.66	0.033
I250	2.1	2.3	54.4	0.94	0.21
EDB-I250	2.1	2.5	54.6	0.95 (0.40) <sup>c</sup>	0.23

<sup>a</sup> Results obtained for homogeneous irradiation at 532 nm,  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ .

<sup>b</sup> Results obtained for inhomogeneous irradiation at 514 nm using holography setup,  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ . <sup>c</sup> The value in brackets corresponds to the final diffraction efficiency.

a solid film is formed. This could be ascribed to the fast dechlorination reaction of  $TA^{\bullet-}$  radical anions, formed after the photo-induced electron transfer between the excited dye and  $TA$ ,<sup>20,21</sup> which prevents any back electron transfer, thereby increasing the quantum yield of initiating radicals. Moreover, the EMP/TA system leads to the formation of a diffraction grating with a maximum rate of grating formation of about  $0.025 \text{ s}^{-1}$  and a maximum diffraction efficiency  $\eta$  around 35%.

According to the mechanistic studies, the three-component system EMP/EDB/TA is by far the most interesting. Using RT-FTIR, this system proved to be only slightly better with a final conversion around 55% and a rate of polymerization around  $1.5 \text{ s}^{-1}$  very close to that of EMP/TA. However, a high



**Fig. 3** Variation of the diffraction efficiency of the different photoinitiating systems as a function of time for an irradiance of 25 mW cm<sup>-2</sup> at 514 nm and corresponding rate of grating formation (insets).

diffraction efficiency  $\eta$  around 65–70% was noticed for this system with the highest maximum rate of grating formation  $R_\eta$  around 0.033 s<sup>-1</sup> (Fig. 3(b) right and Table 4). Such a high efficiency should be ascribed to the photocyclic reaction operating in the three component PIS. Thus, the PCIS based on EMP/EDB/TA clearly leads to the best holographic recording performances. This underlines how much holographic recording experiments reveal marked differences between the PIS that are not detected with RT-FTIR measurements. The difference in sensitivity between the two experiments could be ascribed to the particular mechanisms of grating formation, *i.e.* to the growing of the refractive index modulation due to a heterogeneous polymerization in the resin, compared to the homogeneous polymerization taking place in RT-FTIR measurements.

Indeed, under homogeneous irradiation of RT-FTIR experiments, it is known that the photopolymerization process can be so fast that the solidification of the medium occurs before full conversion.<sup>60,61</sup> This is clearly observed for EMP/TA, EMP/EDB/TA, EMP/I250 and EMP/EDB/I250, with a maximum of conversion of about 50%. No more driving force is available in homogeneous irradiation to push on the photopolymerization process, and the reaction is then stopped. It is worth noting that holographic recording behave differently. Indeed, the photopolymerization occurs rapidly in the exposed regions, but hardly proceeds in the unexposed regions. When the solidification takes place in the exposed regions, a gradient in the monomer concentration exists between the exposed and the unexposed regions.

This leads to a driving force which promotes the diffusion of the monomer from the unexposed regions to the exposed ones.<sup>62–64</sup> Therefore, the photopolymerization reaction can continue as far as some photoinitiating system and monomer could be consumed. As in PCIS the dye is continuously recovered until full consumption of coinitiators, these PCIS systems appear to be much more efficient than two-component ones for grating formation. Then, fast and efficient photoinitiating systems result in the fast formation of refractive index modulation in the medium.

#### EMP/EDB/I250 systems

In order to improve the final diffraction efficiency of the previous system, which is limited to 66%, the triazine derivative (TA) was replaced by an iodonium salt (I250), which exhibits a lower reduction potential. The photopolymerization kinetics of EMP/EDB, EMP/I250 and EMP/EDB/I250 are shown in Fig. 2(b) and the most relevant data are collected in Table 4.

As can be seen, the two-component system based on EMP/I250 exhibits good behaviour compared to the EMP/TA system. In particular the conversion rate is higher with a value around 2.3 s<sup>-1</sup>. Similar results were also found for the EMP/EDB/I250 system, with a high rate of conversion around 2.5 s<sup>-1</sup> and a final conversion of about 55%, very close to that of EMP/I250. Moreover, according to polymerization rates, iodonium based systems exhibit higher reactivity than those using TA. When looking only at RT-FTIR experiments, the PCIS based on I250 is not better than the corresponding two component PIS: no synergistic effect appears. Again, this levelling effect, attributed to the early solidification of the resin, looks to be in sharp contrast with the mechanistic studies where photocyclic behaviour was demonstrated.

Very interestingly, holographic recording experiments show quite different behaviour between the two and three component PIS based on I250. As can be seen in Fig. 3(c) (and Table 4) EMP/EDB/I250 is the fastest system. Notably, this photoinitiating system leads to a maximum diffraction efficiency  $\eta$  close to unity, a value far higher than that of EMP/EDB/TA. Interestingly, the two-component system EMP/I250 also reaches a high diffraction efficiency ( $\eta = 0.94$ ), albeit in a slightly longer time scale, *i.e.* using a higher dose than for EMP/EDB/I250 (0.31 J cm<sup>-2</sup> instead of 0.22 J cm<sup>-2</sup> for reaching the maximum diffraction efficiency). The difference in reactivity between the different photoinitiating systems are enhanced when using holographic recording compared to RT-FTIR experiments where final conversions are very close for the two PCIS, and where their conversion rates are only different by a factor less than two, outlining once again a levelling effect when using RT-FTIR.

#### Comparison of PCIS based on I250 and TA

For the sake of comparison, it is useful to extract the time needed to reach a given value of the diffraction efficiency  $\eta$  for a given photoinitiating system. A 60% diffraction efficiency is reached for an irradiation time of 5.5 s with EMP/EDB/I250, whereas it required about 38 s when using the EMP/EDB/TA system. This means that the EMP/EDB/I250 system is about 7 times faster than EMP/EDB/TA. This is confirmed by the rate



of hologram formation as  $R_\eta$  was equal to  $0.23 \text{ s}^{-1}$  for EMP/EDB/1250 and  $R_\eta = 0.033 \text{ s}^{-1}$  for EMP/EDB/TA.

It is worth noting that the behaviour of the three component EMP/EDB/1250 system is different to the others. Indeed, after a fast and efficient building up of the grating ( $\eta_{\text{max}} = 95\%$ ), one can observe a decrease of its diffraction yield, which ends at a value of about  $\eta_{\text{final}} = 40\%$  (Fig. 3(c)). Fig. 3(d) clearly evidences the fast growth of the hologram, with a diffraction rate  $R_\eta$  reaching up to  $0.23 \text{ s}^{-1}$ , followed by a negative rate of  $-0.03 \text{ s}^{-1}$ . Four different hypotheses can be considered to explain the decrease of the material response: (1) subsequent decrease of the refractive index modulation after photopatterning has been recently observed and ascribed to the diffusion of some monomer type from exposed regions to unexposed regions due to chemical incompatibilities (solubilities) of the monomer with the formed polymer matrix;<sup>65</sup> (2) lowering of  $\eta$  related to the effects of an overmodulation of the refractive index inside the hologram; (3) the fast polymerization with EMP/EDB/1250 PCIS leading to non sinusoidal refractive index modulation; (4) the refractive index modulation partially erased in the last part of the grating building up due to polymerization in the dark fringes because of the very efficient PCIS.

Hypothesis (1) could not be retained in this work, as the liquid monomer mixture is the same for all the photopolymerizable experiment.

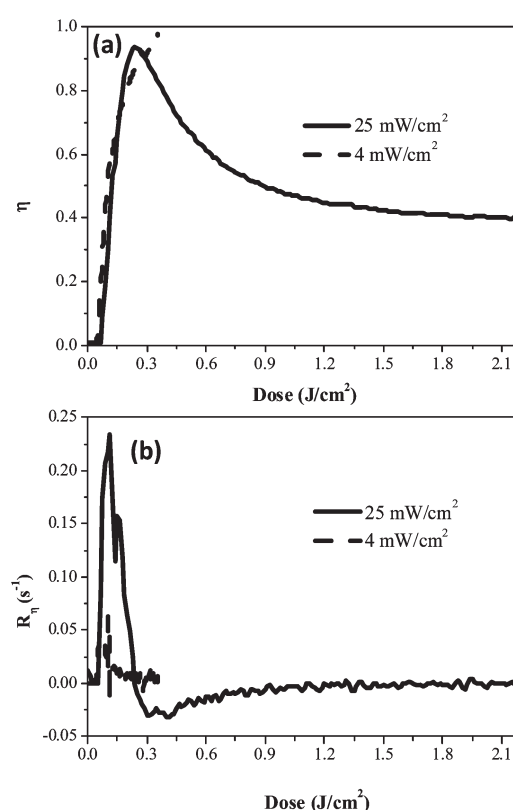
In the case of overmodulation, *i.e.* hypothesis (2), the refractive index modulation always continues to increase during the grating building up, but the diffraction efficiency decreases in the last part. According to the Kogelnik coupled-wave theory, with respect to the Bragg condition and considering here a transmissive dielectric grating (no absorption of the material at the reading wavelength), the diffraction efficiency is given by:<sup>66</sup>

$$\eta = \sin^2(\nu) \quad (6)$$

where  $\nu$  is the grating strength, which depends on the recording geometry and the photosensitive material (thickness, refractive index and modulation of the refractive index). Eqn (6) is able to justify the experimental results when  $\nu$  becomes higher than  $\pi/2$ . It is the case, for example, for the volume phase holograms recorded in mixtures of acrylamide and polyvinylalcohol in the presence of yellowish eosin and triethanolamine as a photosensitive system.<sup>58</sup> In the present work, the angular response curves of the gratings demonstrated that overmodulation did not occur for these photopolymerizable systems: the shape of the curve of the grating diffraction efficiency at the end of the record as a function of the reconstructed angle did not point out a particular behaviour corresponding to a decrease of the diffraction efficiency in the central lobe associated with an increase in the lateral lobes. This rules out hypothesis (2). Moreover, as hypothesis (3) also leads to distorted angular response curves, which were not observed, this also rules out hypothesis (3).

In order to get more insights into this phenomenon, two additional experiments were performed by varying the irradiation conditions of the EMP/EDB/1250 system:

– First, the value of the incident irradiance used during holographic recording was decreased down to  $4 \text{ mW cm}^{-2}$ . Fig. 4(a) and (b), respectively, show that high diffraction yields  $\eta$  and maximum grating formation rate  $R_\eta$  are obtained with a similar

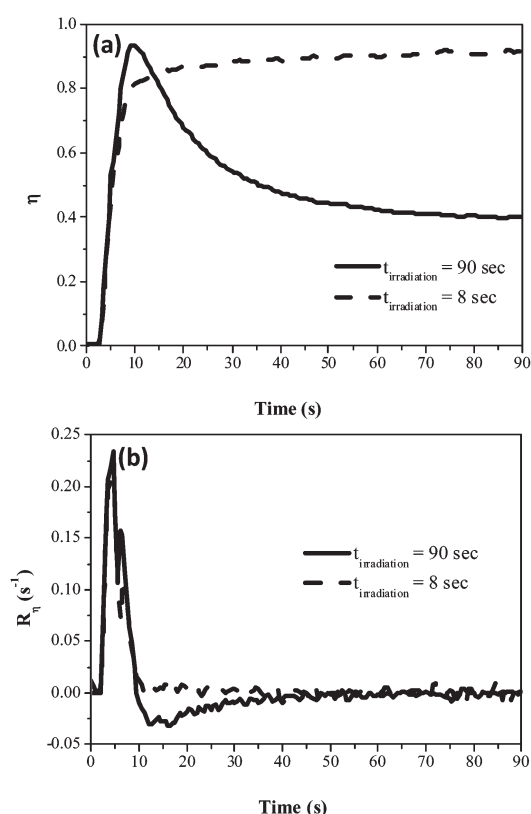


**Fig. 4** Effect of irradiance intensity on (a) the diffraction efficiency  $\eta$  curves and (b) the rate of grating formation  $R_\eta$  for the EMP/EDB/1250 PCIS; dotted lines:  $4 \text{ mW cm}^{-2}$ ; plain lines:  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ .

dose (around  $0.3 \text{ J cm}^{-2}$ ) for both  $4$  and  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ . The lack of intensity effect underlines the fact that the mass transfer rate of the monomer molecules during grating formation is not the cause of the final decrease of the refractive index modulation at  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ . At  $4 \text{ mW cm}^{-2}$ , the rate of initiation is lower, corresponding to lower polymerization and grating formation rates, which lessen the influence of the mass transfer process. This result is also in agreement with angular response curves experiments, which allows the rejection of hypothesis (3).

– Secondly, the recording time was changed. It can be seen in Fig. 5(a) that, at  $25 \text{ mW cm}^{-2}$ , a stable diffraction grating is obtained when the holographic exposure is switched off after 8 s of recording time. In the dark, the refractive index modulation is kept stable and does not decrease. It is also seen in Fig. 5(b) that in both experiments the maximum rates of grating formation are identical. These experiments highlight the fact that the grating destruction is a direct consequence of the continuous irradiation of the PCIS and, consequently, of the continuous production of radicals.

As all experiments were performed in the same conditions and in the same resin, the decrease of the grating efficiency  $\eta$  is identified as a direct consequence of the chemistry of the photo-initiating system. Interestingly, it is the first time that such a result is reported. However, this experimentally observed decrease of the diffraction efficiency outlines the difference of response between RT-FTIR and diffraction measurements, as in RT-FTIR experiments both the conversion rate and the final conversion



**Fig. 5** Effect of the recording time on the diffraction efficiency of the grating ( $25 \text{ mW cm}^{-2}$  at  $514 \text{ nm}$ ). The dotted line corresponds to an exposure duration of  $8 \text{ s}$  (after  $8 \text{ s}$ , the  $514 \text{ nm}$  writing beam was switched off, keeping on the  $633 \text{ nm}$  reading beam).

degree are similar for EMP/I250 and EMP/EDB/I250 systems. Furthermore, the final monomer conversion degrees reach the same plateau value for longer irradiation times.

Taking into account all the previous experiments, the modulation of refractive index can be rationalized as a consequence of the high efficiency of the photocyclic behaviour of the EMP/EDB/I250 photoinitiating system. Indeed, it was shown that three-component systems lead to efficient recovery of the dye during the photocycle. As explained in the mechanistic studies of the paper, the dye concentration should be constant, at least staying high as long as the coinitiators are both present, leading to a continuous production of initiating radicals. In the bright areas, this species consumes the oxygen present in the medium and initiates the polymerization reaction. Then an overflow of radicals, which can diffuse into dark fringes, occurs and starts the polymerization in the dark fringes, which induces the destruction of the refractive index modulation.

Furthermore, in the dark areas the initiation of the polymerization is first stopped by oxygen inhibition as the density of incident photons is low. However, after a certain exposure time, the continuous formation of radicals of the EMP/EDB/I250 PCIS will consume all the dissolved oxygen in the dark areas and give rise to polymerization. As a result of the polymerization taking place slowly in the regions of lowest irradiance, the refractive index modulation decreases between dark and bright areas during the recording process and the diffraction efficiency decreases.

## Conclusions

In this work, we used a photopolymerizable resin, optimized as an efficient holographic recording medium, to probe the reactivity of photocyclic initiating systems (PCIS) based on a pyromethene dye (EMP), an amine as an electron donor, and an electron acceptor. It is shown that high diffraction efficiencies are achieved, underlining that the considered medium would be suitable for WORM (write once read many) applications. Holographic recording has revealed the particular behaviour of PCIS and reveals marked differences between the PIS that are not detected with classical RT-FTIR measurements. Further works would focus on an evaluation of the yield of the photocyclic reaction depending on the experimental conditions.

## Notes and references

- 1 R. Schwalm, *UV Coatings, Basics, Recent Developments and New Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 2 X. Allonas, C. Croutx-Barghorn, J. P. Fouassier, J. Lalevee, J. P. Malval and F. Morlet-Savary, in *Lasers in Chemistry: Influencing Matter*, ed. M. Lackner, Wiley, Weinheim, 2008, ch. 35, vol. 2, p. 1001.
- 3 W. Schnabel, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, 2007, p. 396.
- 4 K. Curtis, L. Dhar and W. L. Wilson, *Comprehensive Nanoscience and Technology*, Elsevier, 2011, vol. 4, pp. 615–630.
- 5 S. Gallego, A. Márquez, M. Ortuño, S. Marini and J. Francés, *Opt. Mater.*, 2011, **33**, 1626–1629.
- 6 SPIE's Holography Newsletter, Special Issue on: Holographic Materials for Data Storage, 2003, **14**(2).
- 7 M. M. Wang and S. C. Esener, *Appl. Opt.*, 2000, **39**, 1826–1834.
- 8 W. J. Joo, C.-H. Oh, S.-H. Song, P.-S. Kim and Y.-K. Han, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 8322–8326.
- 9 U.-S. Rhee, H. J. Caulfield, C. S. Vikram and J. Shamir, *Appl. Opt.*, 1995, **34**, 846–853.
- 10 N. Suzuki, Y. Tomita and T. Kojima, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 4121–4123.
- 11 T. J. Trentler, J. E. Boyd and V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1431–1438.
- 12 Y. Takamatsu, D. Dunmeyer, E. L. Thomas and C. Warde, *Opt. Lett.*, 2008, **33**, 7–9.
- 13 E. Leite, I. Naydenova, S. Mintova, L. Leclercq and V. Toal, *Appl. Opt.*, 2010, **49**, 3652–3660.
- 14 K. Chikama, K. Mastubara, S. Oyama and Y. Tomita, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 113108.
- 15 L. Hesselink, S. S. Orlov and M. C. Bashaw, *Proc. IEEE*, 2004, **92**, 1231–1280.
- 16 Y. Bi and D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1993, **74**, 221–230.
- 17 D. F. Eaton, *Top. Curr. Chem.*, 1990, **156**, 199–225.
- 18 T. Urano, E. Hino, H. Ito, M. Shimizu and T. Yamaoka, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, **9**, 825–830.
- 19 X. Allonas, J. P. Fouassier, M. Kaji, M. Miyasaka and T. Hidaka, *Polymer*, 2001, **42**, 7627–7634.
- 20 A. Ibrahim, C. Ley, O. I. Tarzi, J. P. Fouassier and X. Allonas, *J. Photo-polym. Sci. Technol.*, 2010, **23**, 101–108.
- 21 O. I. Tarzi, X. Allonas, C. Ley and J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2594–2603.
- 22 J. Karolin, L. B. A. Johansson, L. Strandberg and T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7801–7806.
- 23 F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten and J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10001–10017.
- 24 P. Toebe, H. Zhang, C. Trieflinger, J. Daub and M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **368**, 66–75.
- 25 J. Bañuelos Prieto, F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, T. Arbeloa López, F. Amat-Guerri, M. Liras and I. López Arbeloa, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **385**, 29–35.
- 26 K. Jagtap, D. Maity, A. Ray, K. Dasgupta and S. Ghosh, *Pramana*, 2010, **75**, 985–989.



- 27 A. Costela, I. García-Moreno, C. Gomez, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto and I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7736–7742.
- 28 S. Suzuki, X. Allonas, J.-P. Fouassier, T. Urano, S. Takahara and T. Yamaoka, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2006, **181**, 60–66.
- 29 A. A. Gorman, I. Hamblett, T. A. King and M. D. Rahn, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2000, **130**, 127–132.
- 30 G. Jones, S. Kumar, O. Klueva and D. Pacheco, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 8429–8434.
- 31 T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, M. Shah, K. Thangaraj and M.-L. Soong, *Appl. Opt.*, 1990, **29**, 3885–3886.
- 32 F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa, I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre and F. Amat-Guerri, *Chem. Phys.*, 1998, **236**, 331–341.
- 33 C. Angel, G.-M. Inmaculada, G. Clara, G. Olga and S. Roberto, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**, 656–661.
- 34 M. S. Mackey and W. N. Sisk, *Dyes Pigm.*, 2001, **51**, 79–85.
- 35 M. Ahmad, T. A. King, D.-K. Ko, B. Heon Cha and J. Lee, *Opt. Commun.*, 2002, **203**, 327–334.
- 36 M. D. Rahn, T. A. King, A. A. Gorman and I. Hamblett, *Appl. Opt.*, 1997, **36**, 5862–5871.
- 37 N. Tanaka and W. N. Sisk, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2005, **172**, 109–114.
- 38 G. Beer, C. Niederalt, S. Grimme and J. Daub, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3252–3255.
- 39 K. Rurack, M. Kollmannsberger and J. Daub, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 385–387.
- 40 T. Arbeola López, F. López Arbeloa, I. López Arbeloa, I. García-Moreno, A. Costela, R. Sastre and F. Amat-Guerri, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**, 315–321.
- 41 R. E. Hermes, T. H. Allik, S. Chandra and J. A. Hutchinson, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**, 877–879.
- 42 T. Urano, E. Ohno-Okumura, K. Sakamoto, H. Ito and T. Yamaoka, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1999, **12**, 747–757.
- 43 M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger and J. R. Daub, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 10211–10220.
- 44 F. Bergström, I. Mikhalyov, P. Häggglöf, R. Wortmann, T. Ny and L. B.-A. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **124**, 196–204.
- 45 S. Noppakundilokrat, S. Suzuki, T. Urano, N. Miyagawa, S. Takahara and T. Yamaoka, *Polym. Adv. Technol.*, 2002, **13**, 527–533.
- 46 T. Urano, H. Ito and T. Yamaoka, *Polym. Adv. Technol.*, 1999, **10**, 321–328.
- 47 S. Blaya, P. Acebal, L. Carretero and A. Fimia, *Opt. Commun.*, 2003, **228**, 55–61.
- 48 M. M. Wang and S. C. Esener, *Appl. Opt.*, 2000, **39**, 1826–1834.
- 49 M. De Sarkar, J. Qi and G. P. Crawford, *Polymer*, 2002, **43**, 7335–7344.
- 50 M. D. Schulte, S. J. Clarson, L. V. Natarajan, D. W. Tomlin and T. J. Bunning, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 467–475.
- 51 T. M. Roper, T. Kwee, T. Y. Lee, C. A. Guymon and C. E. Hoyle, *Polymer*, 2004, **45**, 2921–2929.
- 52 C. Carre, R. Chevallier, B. Mailhot and A. Rivaton, *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, ed. J. P. Fouassier and X. Allonas, Research Signpost, Trivandrum, India, 2010, vol. 3, pp. 175–184.
- 53 S. Massenot, R. Chevallier, J.-L. de Bougrenet de la Tocnaye and O. Parriaux, *Opt. Commun.*, 2007, **275**, 318–323.
- 54 P. Jacques, D. Burget and X. Allonas, *New J. Chem.*, 1996, **30**, 933.
- 55 C. Decker and K. Moussa, *Macromolecules*, 1989, **22**, 4455–4462.
- 56 X. Allonas, J. P. Fouassier, L. Angiolini and D. Caretti, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 2577–2588.
- 57 S. Massenot, J. L. Kaiser, R. Chevallier and Y. Renotte, *Appl. Opt.*, 2004, **43**, 5489–5497.
- 58 S. Gallego, M. Ortuno, C. Neipp, C. Garcia, A. Beléndez and I. Pascual, *Opt. Commun.*, 2003, **215**, 263–269.
- 59 D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259.
- 60 C. Decker, *Prog. Polym. Sci.*, 1996, **21**, 593–650.
- 61 C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 1067–1093.
- 62 J. R. Lawrence, F. T. O'Neill and J. T. Sheridan, *Optik*, 2001, **112**, 449.
- 63 M. R. Gleeson and J. T. Sheridan, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2009, **11**, 024008.
- 64 M. Květoň, A. Havránek, P. Fiala and I. Richter, *Polym. Bull.*, 2007, **58**, 253.
- 65 S. Han, M. Lee and B. K. Kim, *Opt. Mater.*, 2011, **34**, 131–137.
- 66 H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.*, 1969, **48**, 2909–2947.

## Références bibliographiques

- [1] J. Robillard and H. J. Caufield. *Industrial Applications of Holography*. Oxford University Press, 1990.
- [2] W. E. Kock. *Engineering Applications of Laser and Holography*. Plenum Press, New York, 1975.
- [3] InPhase Technologies. Innovations in holographic storage. [www.inphase-technologies.com](http://www.inphase-technologies.com).
- [4] A. Ibrahim. *Development of photoinitiating systems for free radical Photopolymerization usable for laser Imaging*. PhD thesis, Université de Haute-Alsace, 2011.
- [5] A. Blanchard and P. Lena. *Lumières, une introduction aux phénomènes optiques*. Inter Éditions, Paris, 1990.
- [6] G. Chartier. *Lumières, une introduction aux phénomènes optiques*. Hermès, Paris, 1997.
- [7] M. Françon. *Holographie*. Masson, Paris, 1987.
- [8] M. Françon. *Optique, formation et traitement des images*. Masson, Paris, 1972.
- [9] M. Françon. *L'optique moderne et ses développements depuis l'apparition du laser*. Hachette, Paris, 1986.
- [10] E. Hecht. *Optique*. Pearson, 2005.
- [11] P. Smigielski. *Holographie industrielle*. Teknéa, Toulouse, 1994.
- [12] J.-P. Perez. *Optique, fondements et applications*. Dunod, Paris, 2004.
- [13] J.-P. Perez. *Optique géométrique, ondulatoire et polarisation*. Masson, Paris, 1991.
- [14] J.-C. Perrin. *État actuel et perspectives de l'holographie en métrologie*. BNM et Éditions Chiron, Paris, 1991.
- [15] J.-W. Goodman. *Introduction à l'optique de Fourier et à l'holographie*. Masson, Paris, 1972.
- [16] F. Weil. *Optique physique : interférences, diffraction, holographie*. Ellipses, Paris, 2005.
- [17] G. Saxby. *Hologrammes, de la prise de vue à leur présentation*. Masson, Paris, 1984.
- [18] C. Zanari. *Couleurs et lumière*. Ellipses, Paris, 2000.
- [19] J. Héraud. *L'holographie, de la découverte à la réalisation pratique*. Bordas, Paris, 1987.
- [20] A.-M. Cazabat and M. May. *Optique, cours et problèmes résolus*. Dunod, Paris, 1996.
- [21] C. Belorgeot and K.-D. Moller. *Cours d'optique*. Springer-Verlag, Paris, 2007.

- [22] M. Henry and R. Jouanisson. *La lumière du laser, guide d'expériences*. Masson, Paris, 1994.
- [23] R. R. A. Syms. *Practical Volume Holography*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [24] J. E. Kasper and S. A. Feller. *The Complete Book of Hologramms*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
- [25] G. W. Stroke. *An Introduction to Coherent Optics and Holography*. Academic Press, Inc., London, 1969.
- [26] D. Gabor. A new microscopic principle. *Nature*, 161 :777–778, 1948.
- [27] M. Feuillade. *Caractérisation par AFM de polymères épais microstructurés*. PhD thesis, Université de Haute-Alsace, 2002.
- [28] W. S. Colburn. Review of materials for holographic optics. *Journal of Imaging Sciences and Technology*, 41(5) :443–456, 1997.
- [29] S. Jradi, C. Croutxé-Barghorn, and C. Carré. Expanding the spatial resolution of acrylic films for data storage applications. *Proc. SPIE - Opto-Ireland : Photonic Engineering*, 5827 :410–417, 2005.
- [30] M. R. Gleeson, J. Guo, and J. T. Sheridan. Optimisation of photopolymers for holographic applications using the non-local photo-polymerization driven diffusion model. *Optics Express*, 19(23) :22423–22436, 2011.
- [31] C. Carré and D. J. Lougnot. Photopolymers for holographic recording : from standard to self-processing materials. *Journal de Physique III France*, 3(7) :1445–1460, 1993.
- [32] S. Massenot. *Étude, modélisation et réalisation de composants diffractants : contribution à l'étude de matériaux accordables et application à l'enregistrement holographique de filtres résonants*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2006.
- [33] J.-L. Kaiser. *Étude de matériaux composites polymère-cristal liquide : Applications à des dispositifs et à l'holographie commutable*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2001.
- [34] J.P. Fouassier and X. Allonas. *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Vol. 2*. Research Signpost : Trivandrum, India, 2010.
- [35] M. Feuillade, C. Croutxé-Barghorn, and C. Carré. Investigation of inorganic network formation in photopatternable hybrid sol-gel films by <sup>29</sup>Si liquid NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 :334–341, 2006.
- [36] C. Carré, R. Chevallier, B. Mailhot, and A. Rivaton. Understanding microstructure development in holographic polymer-dispersed liquid crystals. *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, 3 :175–184, 2010.
- [37] S. Massenot, R. Chevallier, J.-L. De Bougrenet De La Tognaye, and O. Parriaux. Tunable grating-assisted surface plasmon resonance by use of nano-polymer dispersed liquid crystal electro-optical material. *Optics communications*, 275(2) :318–323, 2007.
- [38] Q. He, I. Zaquine, A. Maruani, S. Massenot, R. Chevallier, and R. Frey. Band-edge-induced bragg diffraction in two-dimensional photonic crystals. *Optics Letters*, 31(9) :1184–1186, 2006.

- 
- [39] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, and L. H. Lin. *Optical Holography*. Academic Press, Inc., Orlando, 1971.
- [40] S. Jradi. *Étude physico-chimique de la photostructuration de matériaux polymères : applications en micro-optique et stockage de l'information*. PhD thesis, Université de Haute-Alsace, 2007.
- [41] P. Hariran. *Optical Holography : Principles, Techniques and Applications*. Cambridge University Press, 1984.
- [42] F. Guattari, G. Maire, K. Contreras, C. Arnaud, G. Pauliat, G. Roosen, S. Jradi, and C. Carré. Balanced homodyne detection of bragg microholograms in photopolymer for data storage. *Optics Express*, 15(5) :2234–2243, 2007.
- [43] O. Soppera, S. Jradi, C. Carré, and D. Lougnot. Pulsed-force mode AFM characterization of photopatterned polymer films for holographic data storage application. *Proc. SPIE - Optical Micro- and Nanometrology in Microsystems Technology*, 6188 :618809 (1–9), 2006.
- [44] O. Soppera, M. Feuilleade, C. Crouxte-Barghorn, and C. Carré. Mechanical properties of UV-photopolymerizable hybrid sol-gel films investigated by AFM in Pulsed Force Mode. *Progress in Solid State Chemistry*, 33(2-4) :233–242, 2005.
- [45] A. Ibrahim, C. Ley, X. Allonas, O. I. Tarzi, A. Chan Yong, C. Carré, and R. Chevallier. Optimization of a photopolymerizable material based on a photocyclic initiating system using holographic recording. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11 :1682–1690, 2012.
-

## Listes des figures et des tableaux

### Figures

3.1	Illustration des applications des hologrammes . . . . .	95
3.2	Principe d'enregistrement d'un hologramme (H) au point M par interférence entre l'onde de référence ( $\Sigma_R$ ) dirigée par un miroir de renvoi ( $M_R$ ) et l'onde renvoyée par l'objet ( $\Sigma$ ), toutes deux initialement créées à partir d'une même source laser (S) [11] . . . . .	97
3.3	Construction d'interférences constructive (A) et destructive (B) [17], distribution lumineuse créée par interférence entre deux ondes planes [27] . . . . .	97
3.4	Reconstruction de l'onde ( $\Sigma$ ), image virtuelle de l'objet au point M', par l'hologramme (H) lorsqu'il est éclairé par l'onde ( $\Sigma_R$ ) provenant de la source laser (S) et dirigée par le miroir de renvoi ( $M_R$ ) . . . . .	98
3.5	Étapes réactionnelles mises en jeu lors de la création du radical . . . . .	100
3.6	Étape réactionnelle mise en jeu lors de l'amorçage de la polymérisation . . . . .	100
3.7	Étapes réactionnelles mises en jeu lors de la propagation de la polymérisation . . . . .	101
3.8	Équations de réaction mises en jeu lors de la terminaison de la photopolymérisation . . . . .	101
3.9	Mécanisme réactionnel de fonctionnement des systèmes photo-amorceurs à trois composants, avec P = Photo-amorceur (colorant), A = Accepteur d'électron, D = Donneur d'électron, M = Monomère et R = Radical [4] . . . . .	103
3.10	Formules chimiques des composants des trois systèmes photo-amorceurs . . . . .	104
3.11	Spectres d'absorption des trois colorants de l'étude . . . . .	104
3.12	Échantillon après enregistrement . . . . .	105
3.13	Montage d'enregistrement et de lecture holographique . . . . .	106
3.14	Image agrandie par deux objectifs successifs ( $\times 20$ et $\times 40$ ) de la figure d'interférences créée . . . . .	107
3.15	Création d'une figure d'interférences sinusoïdale par deux ondes planes [40] . . . . .	107
3.16	Diffraction d'une onde plane par un réseau holographique en transmission à l'ordre 1, où $\theta_l$ et $\lambda_l$ sont respectivement l'angle et la longueur d'onde du faisceau de lecture et $\Lambda$ le pas du réseau [27] . . . . .	109
3.17	Interface utilisateur du programme LabVIEW permettant de suivre l'évolution de la formation d'un réseau lors d'un enregistrement holographique (mesure de la puissance diffractée) . . . . .	109
3.18	Image 3D du relief apparaissant en surface du réseau holographique créé dans un système de référence . . . . .	111
3.19	Image 2D du réseau formé en surface après ouverture de l'échantillon et extraction du profil de ces franges (pas de $0,9 \mu\text{m}$ et épaisseur de $49 \text{ nm}$ ) . . . . .	111
3.20	Évolution pour les trois systèmes photopolymérisables de la famille RB-NPG-CIHABI : (a) du taux de conversion du monomère sous irradiation homogène à $532 \text{ nm}$ et pour un éclairage de $22,5 \text{ mW/cm}^2$ et (b) du rendement de diffraction du réseau créé par interférence entre deux ondes planes à $514 \text{ nm}$ et pour un éclairage de $25 \text{ mW/cm}^2$ . . . . .	113
3.21	Évolution pour les trois systèmes photopolymérisables de la famille SFH <sup>+</sup> -NPG-CIHABI : (a) du taux de conversion des monomères sous irradiation homogène à $532 \text{ nm}$ et pour un éclairage de $22,5 \text{ mW/cm}^2$ et (b) du rendement de diffraction du réseau créé par interférence entre deux ondes planes à $514 \text{ nm}$ et pour un éclairage de $25 \text{ mW/cm}^2$ . . . . .	115

3.22	Évolution pour les trois systèmes photopolymérisables de la famille EMP-EDB-I250 : (a) du taux de conversion (irradiation homogène à 532 nm, 25 mW/cm <sup>2</sup> pendant 350 s) et (b) du rendement de diffraction des réseaux enregistrés à 514 nm (25 mW/cm <sup>2</sup> pendant 90 s) . . . . .	116
3.23	Influence de l'éclairement incident sur la formation du réseau à 514 nm, pour le système EMP-EDB-I250 : en fonction du temps (a) et en fonction de la dose reçue (b) . . . . .	117
3.24	Influence de la durée de l'irradiation sur la formation du réseau à 514 nm, pour le système EMP-EDB-I250 . . . . .	117

## Tableaux

3.1	Comparaison des caractéristiques obtenues pour les deux premiers systèmes de l'étude . . . . .	114
-----	--	-----



## Chapitre 4

# Fabrication d'EODs enOrmocomp par moulage à partir d'EODs en photorésine

### Sommaire

Introduction . . . . .	<b>139</b>
I Fabrication d'EODs en photorésine par écriture directe . . . . .	<b>139</b>
I.1 De la fabrication en micro-électronique à celle en micro-optique	139
I.2 La photorésine DNQ-Novolac . . . . .	140
I.2.1 Composition de la photorésine DNQ-Novolac . . . . .	140
I.2.2 Microstructuration de la photorésine DNQ-Novolac .	143
I.2.3 Les avantages de la photorésine pour notre fabrication	145
I.2.4 Bilan et perspectives . . . . .	146
I.3 Fabrication avec le phototraceur LCD . . . . .	146
I.3.1 Substrat en verre Sodasime . . . . .	146
I.3.2 Préparation des substrats . . . . .	146
I.3.3 Dépôt de la photorésine . . . . .	147
I.3.4 Insolation au phototraceur [9–11] . . . . .	148
I.3.5 Révélation du relief dans la photorésine . . . . .	151
I.3.6 Post-traitements . . . . .	151
I.4 Conclusion de la partie I . . . . .	151
II Nouveau procédé : moulage direct dans l'Ormocomp . . . . .	<b>152</b>
II.1 Résolution des problèmes technologiques rencontrés . . . . .	152
II.1.1 Solution au problème de l'écriture directe : le photo- traceur LCD . . . . .	152
II.1.2 Solution au problème de la recopie : rentabilité du moule en métal . . . . .	153
II.2 Choix du matériau : l'Ormocomp . . . . .	154
II.2.1 Les matériaux sol-gel hybrides : avantages et applica- tions . . . . .	154
II.2.2 ORMOCER <sup>®</sup> s : les différents produits . . . . .	155
II.2.3 Procédés d'obtention et de mise en œuvre des ORMOCER <sup>®</sup> s	157
II.2.4 Conclusion - Bilan . . . . .	160
II.3 Moulage direct d'un EOD en Ormocomp à partir d'un EOD en photorésine . . . . .	160



II.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	160
II.3.2	Mise en contact, pressage et insolation . . . . .	164
II.4	Séparation et post-traitement . . . . .	167
II.5	Conclusion . . . . .	167
III	Validation et intérêts du procédé mis en place . . . . .	<b>167</b>
III.1	Comparaison structurelle des EODs en photorésine et en Ormo- comp . . . . .	167
III.1.1	Observations par microscopie interférométrique . . . . .	168
III.1.2	Observations par microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	169
III.2	Caractérisation fonctionnelle des EODs en photorésine et en Or- mocomp . . . . .	171
III.2.1	Mesure de l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 . . . . .	171
III.2.2	Comment optimiser l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 d'un EOD binaire? . . . . .	172
III.2.3	Comment fabriquer un EOD en Ormocomp optimisé? . . . . .	175
III.3	Caractérisation des propriétés des matériaux mis en œuvre . . . . .	176
III.3.1	Comparaison des propriétés optiques . . . . .	176
III.3.2	Comparaison des propriétés physico-chimiques . . . . .	180
III.3.3	La tenue aux flux laser . . . . .	183
	Conclusion . . . . .	<b>189</b>
	Références bibliographiques . . . . .	<b>192</b>
	Listes des figures et des tableaux . . . . .	<b>193</b>

---

## Introduction

Les EODs prennent une place de plus en plus importante dans de larges domaines d'applications, telles que la mise en forme de faisceaux laser (par exemple pour l'usinage), l'industrie photonique, les technologies de l'information, les télécommunications, le médical et l'aérospatial. Cela est justifié par le fait que les EODs peuvent limiter les pertes de lumière, corriger les aberrations optiques et réduire l'encombrement stérique d'un système optique. Malheureusement, une utilisation encore plus étendue des EODs est souvent entravée par les coûts de prototypage élevés, car les prix deviennent avantageux que lorsqu'une production de masse est envisagée. Souhaitant fabriquer des prototypes et des petites séries d'EODs, notre objectif est ici de réduire cette barrière d'entrée en développant un procédé de fabrication simple et rapide à mettre en œuvre, dans un matériau performant répondant aux critères des applications.

Ce chapitre présente ainsi le procédé de fabrication d'éléments optiques diffractifs (EODs) actuellement utilisé au laboratoire de Télécom Bretagne et par l'entreprise HOLOTETRIX, à savoir la microstructuration de la photorésine par écriture directe. Ce matériau présente certaines limitations qui nous ont conduits à chercher un autre matériau plus performant en termes de propriétés (meilleure résistance chimique, transparence...) : l'Ormocomp, un matériau sol-gel hybride. Pour cela, est mis en place un nouveau protocole de fabrication basé sur le moulage de l'Ormocomp directement à partir d'un EOD en photorésine. La validation du protocole repose sur la caractérisation des reliefs de l'original en photorésine transférés dans l'Ormocomp par microscopie et la mesure des efficacités de diffraction des éléments réalisés. La comparaison entre les propriétés des deux matériaux mis en jeu est ensuite effectuée au travers de différentes techniques de caractérisation afin de mettre en valeur les performances des matériaux sol-gel hybrides.

## I Fabrication d'EODs en photorésine par écriture directe

### I.1 De la fabrication en micro-électronique à celle en micro-optique

La photorésine est un matériau qui a tout d'abord été utilisé dans le domaine de la micro-électronique, notamment pour la fabrication de circuits intégrés [1, 2]. Les composants électroniques, généralement fabriqués à partir d'un substrat en silicium, sont obtenus au travers de cinq principales étapes successives (dépôt, traitement thermique, lithographie, gravure et implantation) répétées une dizaine de fois (Figure 4.1) [3].

Ce sont les étapes de lithographie et de gravure qui font intervenir la photorésine. En effet, elle sert de couche protectrice à la gravure du substrat [1–3]. Elle est déposée sur le substrat, insolée à travers un masque représentant le motif à reproduire et développée ensuite. Elle permet ainsi de délimiter le motif à graver dans le substrat afin de le révéler en relief par des techniques de gravure. Enfin, elle est retirée par dissolution à l'aide de la solution chimique adéquate ("Remover").

La photorésine est donc mise en œuvre selon les techniques classiques de photolithographie. En particulier, c'est à partir de ce principe qu'est née la méthode de fabrication d'EODs en photorésine grâce au phototraceur conçu spécialement pour ce besoin à Télécom Bretagne. En effet, ce phototraceur est basé sur un photorépéteur ("stepper") initialement

conçu pour fabriquer des composants micro-électroniques, puis transformé pour être utilisé à des fins de fabrication en micro-optique. De plus, cette fabrication d'EODs en photorésine va être mise à profit pour le moulage d'EODs dans le matériau sol-gel hybride, en servant de moule. La connaissance de la composition et la microstructuration de la photorésine est donc primordiale pour notre étude, ces notions sont décrites dans les parties suivantes.

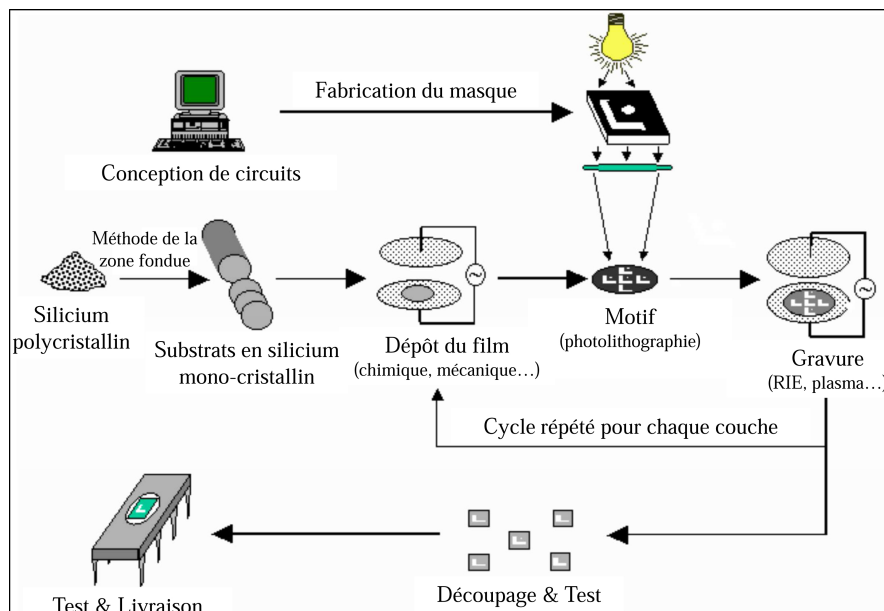


Figure 4.1 – Schéma global du procédé de fabrication de semi-conducteurs [1]

## I.2 La photorésine DNQ-Novolac

De nos jours, la plupart des résines utilisées pour la production en masse de semi-conducteurs [1, 2] et d'éléments optiques sont des photorésines à plusieurs composants de type diazonaphthoquinone-Novolac (DNQ-Novolac), matériau qui est une photorésine positive [4]. Les zones recevant la lumière sont retirées du substrat lors du développement. C'est ce type de photorésine qui est utilisé pour la fabrication des micro-composants optiques dans nos laboratoires. La photorésine choisie fait partie de la série des photorésines MICROPOSIT™ S1800™ G2 provenant du fabricant "Rohm and Haas Electronic Materials" (anciennement connue sous la marque "SHIPLEY™") [5].

### I.2.1 Composition de la photorésine DNQ-Novolac

La photorésine DNQ-Novolac est un mélange de trois produits (Figure 4.2) [4, 6, 7] :

- un polymère qui est la résine Novolac ;
- un composant photo-actif qui est une diazonaphthoquinone (DNQ) ;
- un solvant organique.

#### a. La résine Novolac

La résine Novolac est un polymère créé par réaction du formaldéhyde avec un m- ou p-crésol lors d'une catalyse en milieu acide, selon la réaction chimique décrite dans la Figure

4.3 [1, 4]. Les propriétés physico-chimiques de cette résine doivent permettre l'obtention de films de bonne qualité, assurer la résistance aux agents de gravure (plasma par exemple), ainsi que la résistance thermique.

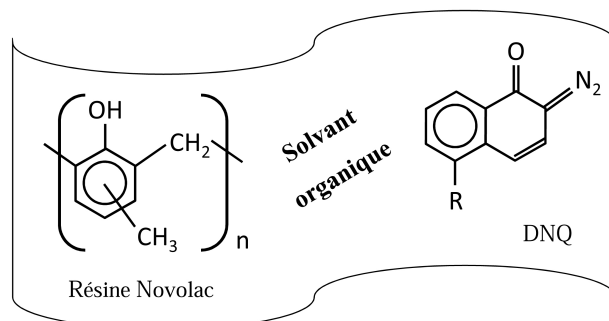


Figure 4.2 – Schématisation de la composition de la photorésine de type DNQ-Novolac

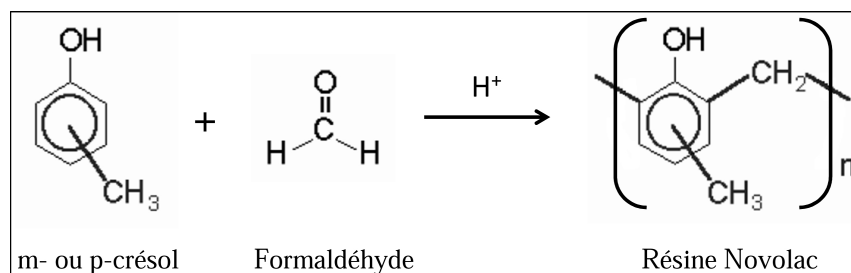


Figure 4.3 – Principe d'obtention de la formule Novolac

#### b. Le DNQ

Le DNQ est un composant photo-actif qui réagit avec la lumière et modifie les propriétés de dissolution de la résine. Lorsqu'il est présent dans la résine Novolac, le DNQ interagit avec le polymère par formation de liaisons hydrogène [4]. Cela a pour conséquence de limiter la solubilité de la résine dans les développeurs alcalins. Il existe différentes formes de DNQ, celle présente dans la série MICROPOSIT™ S1800™ G2 est le 2,1,5-DNQ-sulfonate (Figure 4.4).

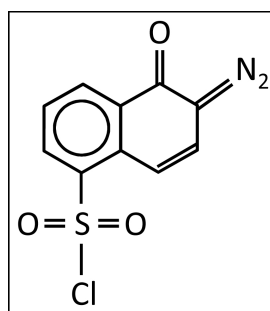


Figure 4.4 – Forme chimique du DNQ présent dans la photorésine MICROPOSIT™ S1800™ G2

Son spectre d'absorption est celui donné en Figure 4.5-a. On peut le comparer à celui de la photorésine MICROPOSIT™ S1813 donné par le fabricant (Figure 4.5-b) et celui de la photorésine MICROPOSIT™ S1805 sur un substrat en verre (Figure 4.5-c), enregistré dans nos laboratoires, avant et après insolation sous UV (lampe à vapeur de mercure).

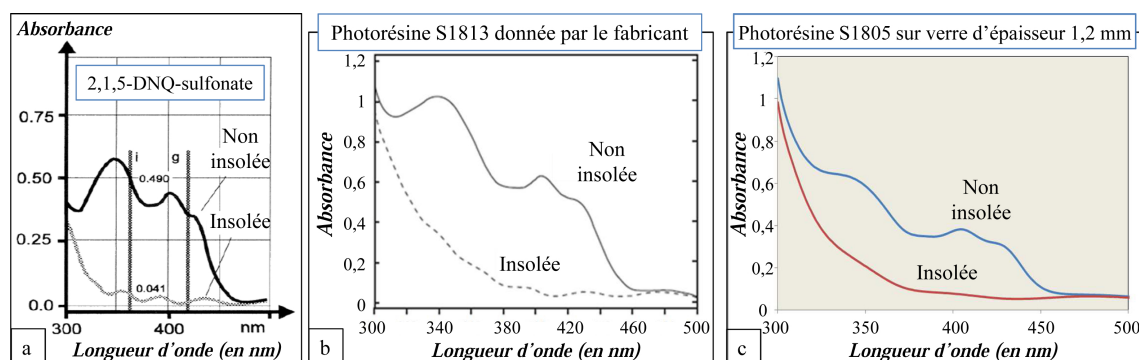


Figure 4.5 – Comparaison des spectres d'absorption du DNQ donné par la littérature (a) [6], donné par le fabricant de la photorésine S1813 (b) [5] et que nous avons mesuré pour la photorésine S1805 utilisée (c)

Ces spectres montrent que le DNQ absorbe :

- dans le **visible**. Il présente une bande d'absorption située entre 380 et 450 nm, ce qui autorise l'utilisation de la raie g (436 nm) des lampes à vapeur de mercure, couramment utilisées comme sources d'irradiation ;
- dans le **proche UV**, en particulier à 365 nm, raie i d'émission des lampes à vapeur de mercure.

L'analyse des trois spectres (Figure 4.5) met bien en évidence la présence du DNQ dans la photorésine initiale. Ensuite, la comparaison des différentes courbes montre que le composé photo-actif est effectivement consommé par irradiation, puisque les bandes d'absorption correspondantes disparaissent.

En particulier, les photorésines MICROPOSIT™ peuvent donc être insolées à 436 nm. À Télécom Bretagne, la microstructuration est par conséquent effective par lithographie par projection à l'aide d'un phototraceur émettant à 436 nm (description dans la partie I.3.4 de ce chapitre). Après post-illumination de l'échantillon aux UV, la photorésine ne présente plus qu'une faible absorption dans le domaine du visible, ce qui la rend utilisable aussi bien pour le prototypage d'EODs que pour la réalisation de petites séries.

#### c. Le solvant organique

Le solvant organique permet de déposer la photorésine par spin-coating, afin d'obtenir un film uniforme, vitreux et mince. Il sert également à optimiser la viscosité de la résine en choisissant le ratio polymère/solvant adéquat et donc d'obtenir des couches de photorésine selon l'épaisseur désirée après dépôt (Figure 4.6). Les photorésines MICROPOSIT™ sont basées sur un solvant non toxique connu sous le nom de Cellosolve™ [5].

La série MICROPOSIT™ présente différentes photorésines de même composition, mais de viscosité différente. Plus l'indice de la photorésine augmente, plus elle est visqueuse et

moins elle contient de solvant (moins visqueuse = S1805 < S1813 < S1818 < S1828 = plus visqueuse). Par conséquent, un des avantages de cette photorésine est la possibilité d'obtenir des dépôts d'épaisseur souhaitée entre 400 nm et 5  $\mu\text{m}$  avec le même type de matériau [5]. À savoir qu'il existe d'autres photorésines plus visqueuses avec lesquelles il est possible d'obtenir des épaisseurs supérieures à 5  $\mu\text{m}$ , mais qui n'ont pas été utilisées pour nos besoins.

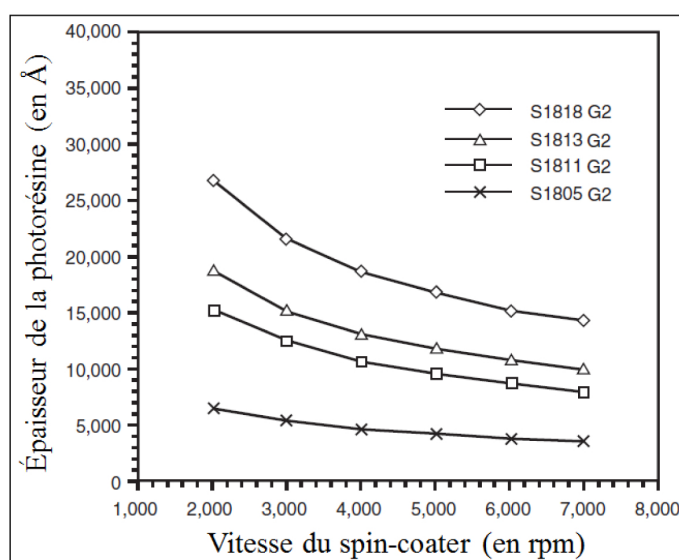


Figure 4.6 – Exemple de la série de photorésines MICROPOSIT™ [5]

### I.2.2 Microstructuration de la photorésine DNQ-Novolac

La photorésine DNQ-Novolac est une matrice insoluble qui devient soluble lorsqu'elle est irradiée (Figure 4.7). C'est la présence de substance photo-active (DNQ) qui favorise la solubilité des parties irradiées et diminue au minimum la solubilité des zones non irradiées.



Figure 4.7 – Principe général des photorésines DNQ-Novolac [1]

En effet, la résine Novolac seule est moyennement soluble dans le développeur (avec un taux de développement d'environ 15 nm/s [4, 7]). En la combinant avec le DNQ, elle y devient peu soluble (environ 0,1-0,2 nm/s [4, 7]). Par contre, elle se dissout complètement lorsqu'elle est associée à la substance produite par le DNQ irradié (supérieur à 100-200 nm/s) (Figure 4.8) [1, 4, 7].

Le taux de développement de la photorésine est lié à la différence de solubilité entre les zones irradiées et celles non irradiées (Figure 4.8-a). C'est le composant photo-actif DNQ qui joue sur la sensibilité de dissolution de la photorésine dans le développeur (Figure 4.8-b). Sous irradiation adéquate, le DNQ (I) absorbe les photons incidents [7] et conduit à la formation de diazote et d'un cétène, qui ensuite, par action de l'eau, donne naissance à un photoproduit sous la forme d'un acide carboxylique (P) (différents mécanismes réactionnels

sont à ce jour proposés). Il s'en suit, en plus de la production d'acide, un réarrangement moléculaire avec la matrice qui libère les liaisons hydrogène. Ces deux processus sont alors à l'origine de l'augmentation importante de la vitesse de dissolution de la résine exposée.

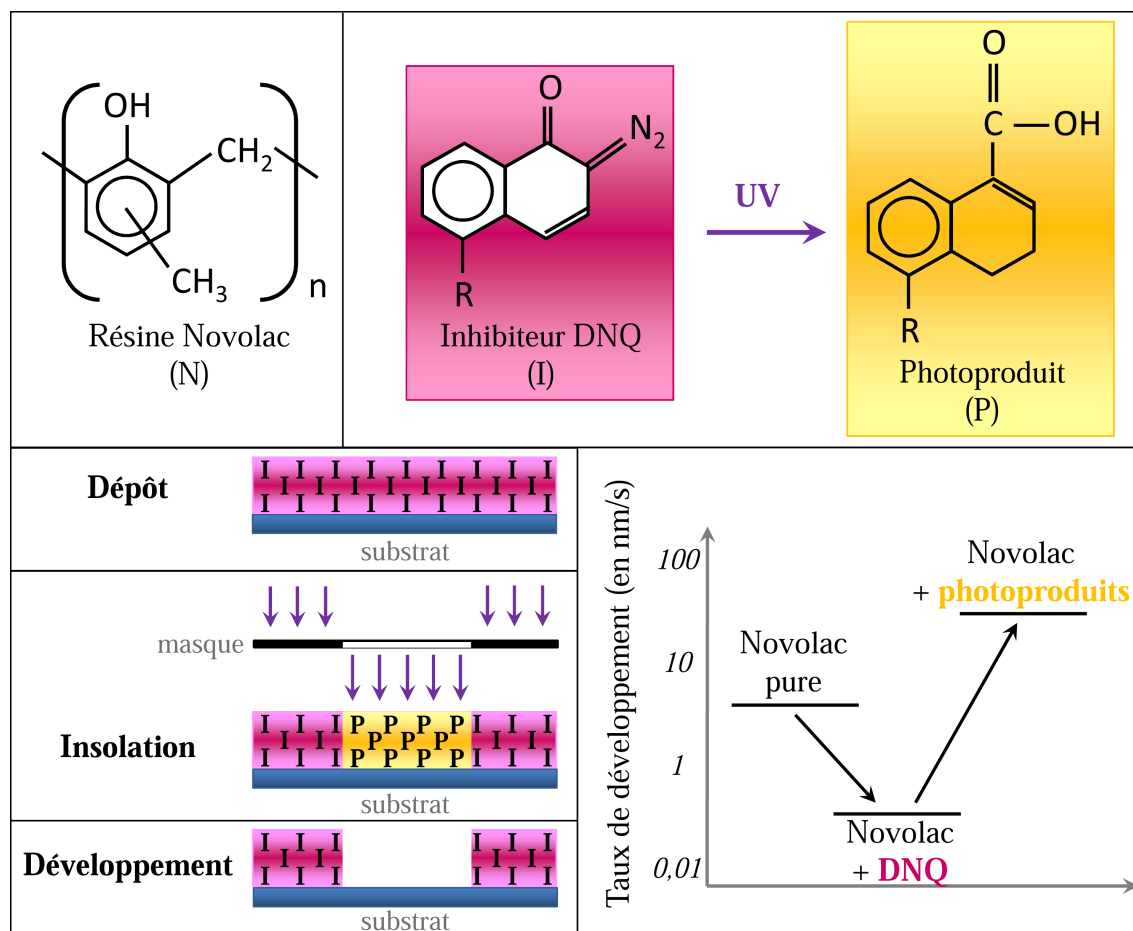


Figure 4.8 – Fonctionnement de la photorésine de type DNQ-Novolac [1]

Pour la fabrication d'EODs, l'exposition lumineuse n'est pas homogène et se fait selon un motif présentant des zones plus ou moins éclairées. Étant donné que la photorésine est positive, c'est alors seulement dans les zones éclairées, que le DNQ est détruit en absorbant de la lumière [7], ce qui entraîne la solubilisation de la photorésine dans le développeur à ces endroits [1]. La photorésine mémorise donc le motif insolé par cette technique. Après développement, le relief désiré est bien obtenu dans le matériau.

La dissolution de la photorésine s'effectue dans un bain de développement qui est une solution aqueuse contenant de la soude [1, 4, 7]. Par cette voie, le développement de la photorésine peut être assimilable à un procédé de gravure. La cinétique de réaction dépend de la composition chimique de la photorésine et du développeur, de la température, ainsi que du degré d'exposition à la lumière [7]. Dans notre étude, la concentration de développeur dilué dans l'eau, la durée et la température du développement sont restés fixes, afin de ne modifier que la durée d'exposition lumineuse.

### I.2.3 Les avantages de la photorésine pour notre fabrication

La photorésine choisie présente les avantages :

- d'être commercialement disponible, peu coûteuse, facile à mettre en œuvre par les techniques classiques de photolithographie (microstructurable par la lumière UV-bleue), transparente dans le visible et le proche IR ;
- d'avoir une bonne résolution, une bonne tenue à l'eau, une résistance mécanique acceptable et un indice de réfraction compatible avec les applications visées ;
- et de permettre la réalisation de couches épaisses (1 à 5  $\mu\text{m}$ ), selon les besoins. Tous ces avantages permettent d'en faire un matériau de choix, adéquat pour le prototypage et la fabrication de petites séries d'EODs.

Dans le cas d'une photolithographie par projection et non par contact, le motif à reproduire en relief est imagé dans le matériau photosensible. On a vu dans le Chapitre 1 que lorsque la taille des motifs est proche de la limite de résolution du système de projection, l'image théorique à projeter et l'image réelle projetée sur le matériau ne sont alors pas similaires et présentent une importante différence. Dans notre cas, la taille des motifs est généralement supérieure à la limite de résolution (1  $\mu\text{m}$ ) et cette distorsion n'affecte donc pas notre fabrication.

Dans d'autres cas, pour pallier à cette différence, il est en général important que la photorésine présente un taux de dissolution non-linéaire en fonction de l'exposition, comme celle présentée en Figure 4.9 [7]. C'est en particulier le cas pour des applications de fabrication d'éléments binaires. En revanche, pour les composants multiniveaux, il est préférable d'avoir un taux linéaire.

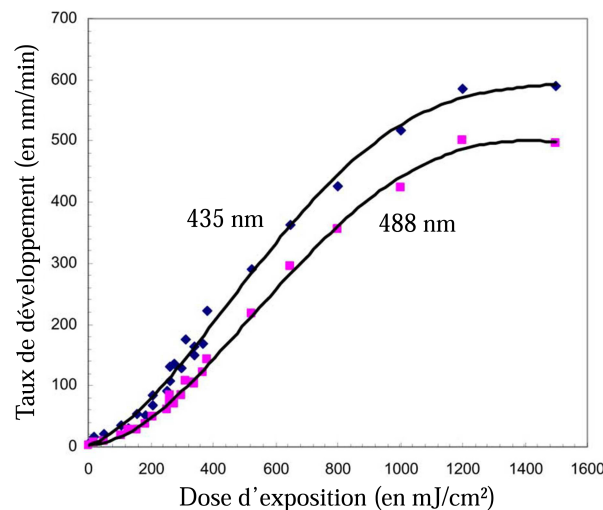


Figure 4.9 – Taux de développement de la photorésine MICROPOSIT™ S1805 diluée en fonction de la dose d'exposition lumineuse avec le développeur MF CD 321 [8]

Le contraste élevé de la photorésine permet donc de compenser les difformités du motif projeté (Figure 4.10) [6]. En général, une valeur de contraste élevée correspond à une gravure verticale de la photorésine [5]. Cela dépend fortement des caractéristiques du développement (composition chimique, concentration et temps). La photorésine MICROPOSIT™ présente un contraste avantageux pour les besoins de notre fabrication d'EODs.



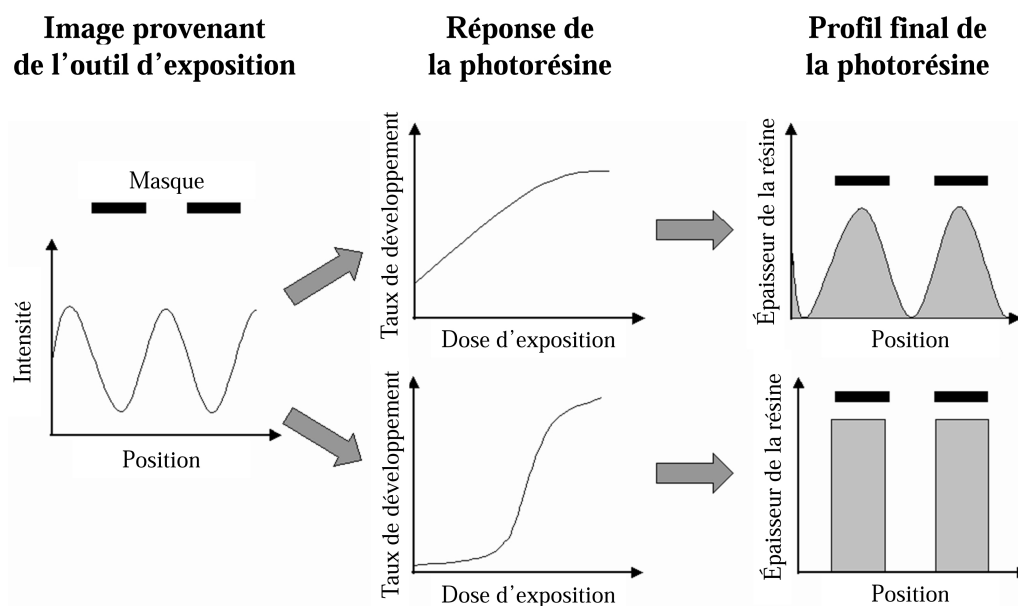


Figure 4.10 – Importance d'une photorésine à haut-contraste possédant une réponse de développement non-linéaire en fonction des paramètres d'irradiation (réponse du bas) [6]

#### I.2.4 Bilan et perspectives

La photorésine possède des qualités, tant sur ses propriétés que pour sa mise en œuvre, adaptées à nos besoins de fabrication d'EODs. En effet, les photorésines choisies, MICRO-POSIT™ S1800™ G2, peuvent être exposées à des sources lumineuses émettant entre 350 et 450 nm. En particulier, leurs propriétés physico-chimiques ont été optimisées pour une utilisation à 436 nm [5] et donc en accord avec le domaine d'émission des lampes à vapeur de mercure, pour y inscrire un motif en relief. Leur mise en œuvre est adéquate à la photolithographie par projection. Cela peut être réalisé avec le phototraceur disponible et mis en place pour ce besoin dans le laboratoire de Télécom Bretagne, fonctionnant à 436 nm.

### I.3 Fabrication avec le phototraceur LCD

#### I.3.1 Substrat en verre Sodalime

Pour fabriquer des EODs par écriture directe au phototraceur, la photorésine est déposée sur un substrat en verre de 1,52 mm d'épaisseur (soit 60/1000 pouces) et de dimensions 76×76 mm<sup>2</sup> (soit 3'×3'). Ils sont fournis par "J. D. PHOTO TOOLS Nanofilm". C'est un verre "Sodalime - 306" de bonne qualité surfacique puisqu'il présente une planéité de  $\pm 2,5 \mu\text{m}$ . Son spectre en transmission est donné par la Figure 4.11.

#### I.3.2 Préparation des substrats

Pour déposer la photorésine de manière uniforme et homogène, les substrats doivent présenter une bonne mouillabilité pour que la photorésine adhère bien à la surface du verre. Pour obtenir une mouillabilité de l'eau désionisée sur la surface du verre de 100%, les substrats sont tout d'abord nettoyés selon le protocole établi et décrit dans le Chapitre 2 (partie I.1). Après obtention de cette propriété, le substrat est séché à l'air comprimé, puis placé sur une plaque chauffante à 110°C pendant 10 min, afin d'éliminer l'eau résiduelle.

La plaque est ensuite laissée 20 min à température ambiante pour refroidir avant dépôt de la photorésine.

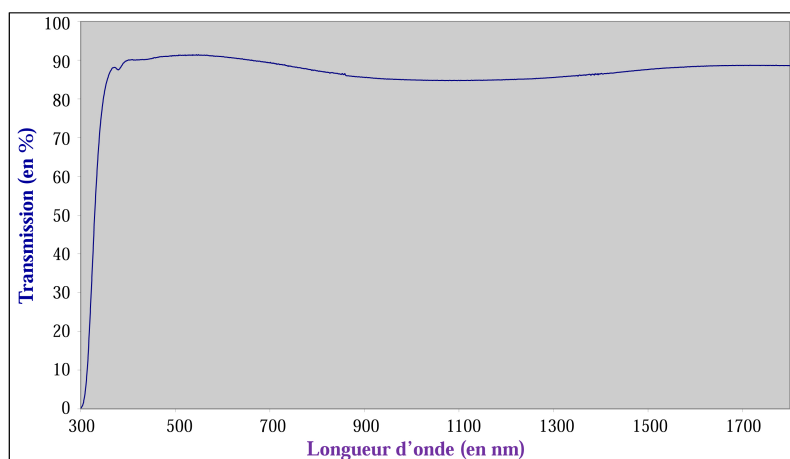


Figure 4.11 – Transmission du verre Sodalime utilisé comme substrat lors de l'écriture directe de la photorésine au phototraceur

### I.3.3 Dépôt de la photorésine

Avant de déposer la photorésine, il faut l'agiter dans son flacon sur un agitateur magnétique (pendant au moins 2 min), puis la laisser reposer pendant 2 min et, enfin, programmer le spin-coater avec les paramètres désirés. Dans le protocole établi, l'accélération est fixée à 1500 tr/min/s et le temps de rotation à 40 s. Ces deux paramètres restent inchangés. Seule la vitesse est modifiée afin d'obtenir l'épaisseur de matériau souhaitée (Figure 4.12). Ce choix permet de limiter le nombre de paramètres variables, afin de garder certains repères.

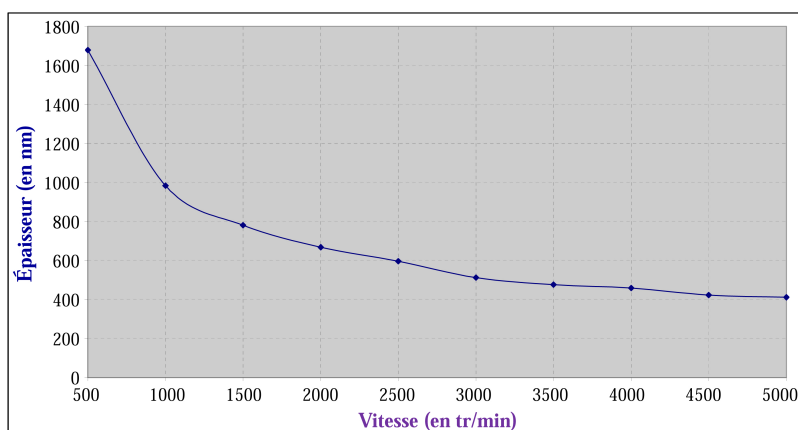


Figure 4.12 – Courbe de calibration de la photorésine S1805 en fonction de la vitesse du spin-coater

Cette courbe donne l'ordre de grandeur de l'épaisseur obtenue pour différentes vitesses de spin-coating. Conformément à ce qui est attendu, plus la vitesse de la tournette augmente, plus l'épaisseur du film déposé diminue. L'épaisseur voulue peut alors être obtenue

en ajustant la valeur de la vitesse et en optimisant la viscosité de la photorésine. Si l'objectif n'est pas atteint, il est toujours possible de modifier l'accélération et le temps : plus ces paramètres sont élevés, plus l'épaisseur diminue. Après dépôt, l'échantillon repose sur le plateau du spin-coater pendant 2 min, afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce repos permet de stabiliser les molécules sur le substrat après agitation mécanique, avant l'étape de pré-cuisson.

L'étape de pré-cuisson sert à faire évaporer le solvant organique contenu dans la photorésine. Cette étape joue un rôle important lors du développement de la photorésine. Il va déterminer le taux de solubilisation de la photorésine dans le développeur : plus la durée et/ou la température de cette cuisson sont élevées, plus le solvant s'évapore et donc plus la photorésine est soluble dans le développeur. Par contre, lorsque ces deux paramètres sont trop élevés, cela endommage les composants de la photorésine, tels que la substance photo-active. Il faut donc trouver un compromis permettant l'évaporation du solvant sans détruire la photorésine, ce qui la rendrait inutilisable. C'est pour cela qu'un compromis a été établi. Il fixe les conditions de la pré-cuisson à 110°C pendant 3 min. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante pendant 20 min avant l'insolation au phototraceur.

### I.3.4 Insolation au phototraceur [9–11]

#### a. Présentation

Le phototraceur actuellement disponible à Télécom Bretagne appelé "Phototraceur massivement parallèle à écran LCD" a été spécialement conçu pour les besoins en fabrication d'EODs, en collaboration avec l'entreprise HOLOTETRIX. Cet appareil a été créé à partir d'un photorépéteur ("GCA 4800DSW photorepeater") servant, dans les années 1990s, à fabriquer des composants électroniques (semi-conducteurs...) par photolithographie [11].

Il a subi d'importants changements afin d'améliorer ses performances et de l'adapter à la fabrication de composants optiques, travail en particulier réalisé dans le cadre de la thèse de Mélanie KESSELS [11]. En effet, le masque métallique contenant le motif à imager sur le matériau a été remplacé par un micro-écran cristal liquide (d'où la dénomination "LCD" pour Liquid Crystal Display). De plus, un système de pilotage de l'écran compatible avec les ordinateurs actuels y a été ajouté (Figure 4.13).

Le nom de la machine "massivement parallèle" vient du fait que la lumière y est divisée en autant de rayons que le nombre de pixels de l'écran LCD à traverser. Étant donné que le nombre de pixels est d'environ un million et demi ( $1400 \times 1050 \text{ px}^2$ ), l'écriture est effectuée grâce à environ un million et demi de faisceaux. Cette technique peut donc s'appeler "photolithographie à écriture directe de surface".

#### b. Avantages

Le phototraceur permet de s'affranchir du coût élevé et du délai de fabrication d'un masque en métal grâce à son écran LCD. Ce dernier a l'avantage d'être reconfigurable en temps réel, selon le motif à reproduire dans le matériau. Il sert également à faciliter la fabrication d'EODs binaires aussi bien à deux niveaux de phase que multiniveaux, en évitant l'alignement fastidieux de plusieurs masques successifs.

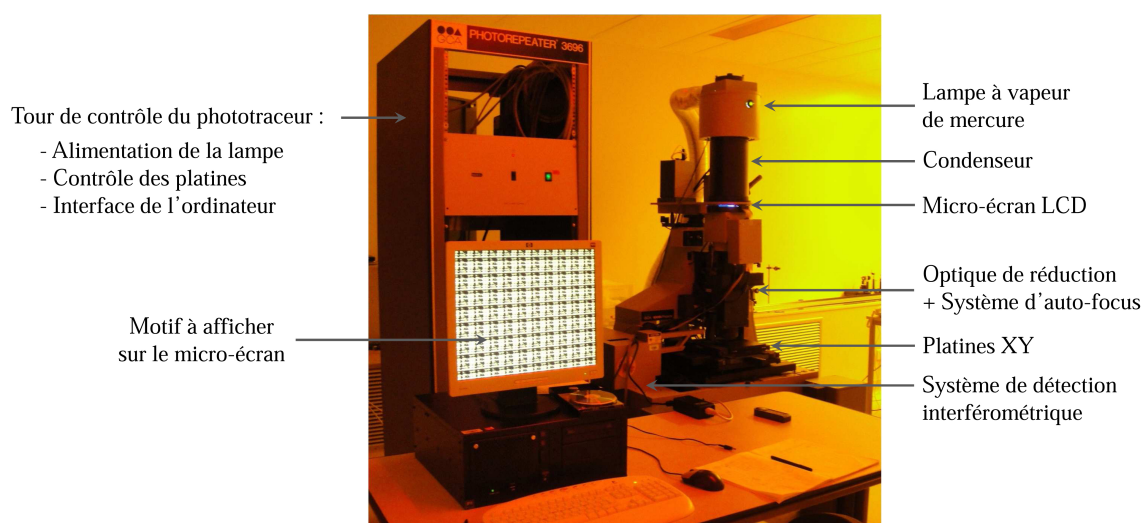


Figure 4.13 – Phototraceur mis en place dans les laboratoires de Télécom Bretagne

Comparée aux autres techniques d'écriture directe, notamment celles à mono-faisceau point par point (faisceau d'électrons, laser...), la technique proposée est plus performante en terme de rapidité grâce à sa très grande vitesse d'écriture ( $1 \text{ cm}^2/\text{min}$ ) et correspond donc à un coût de production plus rentable. C'est pourquoi cette technique est parfaitement adaptée à la production d'éléments optiques pour le prototypage et les petites séries, tel que c'est le cas chez HOLOTETRIX.

#### c. Principe de fonctionnement

Le phototraceur comporte un système d'illumination qui éclaire le motif affiché sur l'écran LCD. L'image est projetée sur le matériau grâce à un système de projection comportant une lentille de réduction de facteur 5 (Figure 4.14).

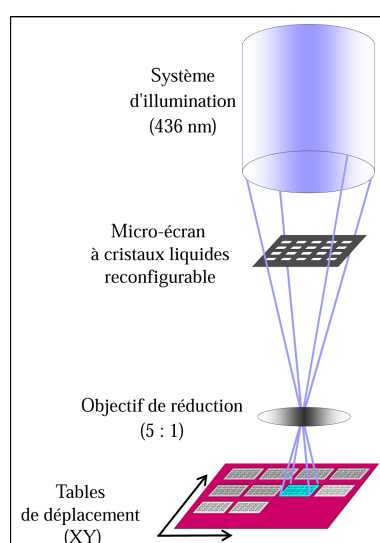


Figure 4.14 – Principe de fonctionnement du phototraceur

Le système d'illumination est composé d'une lampe à vapeur de mercure et d'un filtre ne laissant passer que la raie g de la source (436 nm). Cette longueur d'onde d'irradiation est comprise dans la bande d'absorption de la photorésine (cf. partie I-2-1-b), ainsi que dans le spectre d'utilisation (domaine visible) de l'écran LCD. L'image du motif est projetée sur une surface d'environ  $16 \mu\text{m}^2$  de la photorésine avec une résolution de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  (Figure 4.15-a).

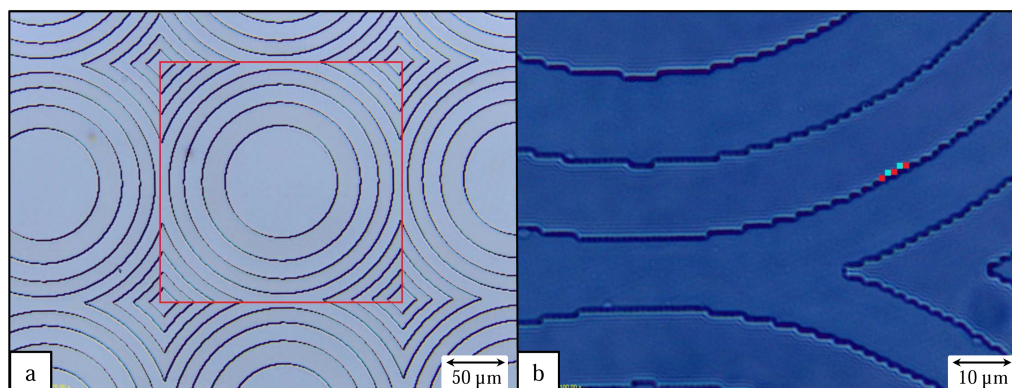


Figure 4.15 – Observation par microscopie optique des pixels de l'écran LCD : (a) pour une matrice de microlentilles et (b) pour une microlentille avec schématisation de quelques pixels

#### d. Particularités [11]

Le phototraceur utilise et applique différentes techniques, afin d'insoler le motif à reproduire le plus fidèlement et rapidement possible.

- La technique du “**step-and-repeat**” consiste à répéter plusieurs fois un même motif sur une grande surface, quand celui-ci est le même, pour la fabrication de matrices de microlentilles par exemple (Figure 4.15-b). Les images sont collées successivement côté à côté pour former l'image finale sur la photorésine.

- Pour les grandes images dont la taille est supérieure à celle de l'écran LCD, la solution du **traçage en blocs** est appliquée. Le phototraceur découpe l'image à insoler en plusieurs blocs de la dimension de l'écran LCD et les affiche ensuite côté à côté pour reconstituer le motif entier. Cela permet d'utiliser toute la capacité de surface de l'écran et ainsi, d'optimiser le temps d'insolation.

- À cause de l'électronique d'adressage, les pixels de l'écran LCD ne sont pas jointifs et il existe un espace entre deux pixels, correspondant à une zone ne recevant jamais de lumière. Pour combler cet espace, une méthode d'exposition avec une **surrésolution** a été proposée. Elle consiste à déplacer l'échantillon d'une distance inférieure à l'espace inter-pixels et de réinsoler les parties manquantes de l'image.

Le nombre de répétition du motif, le facteur de surrésolution, la position des motifs sur la plaque, l'image à projeter, ainsi que le temps d'exposition sont des paramètres définis par l'utilisateur et transmises au programme de pilotage du phototraceur pour chaque élément à créer.

### I.3.5 Révélation du relief dans la photorésine

Le bain de développement est préparé de la manière suivante :

- dilution du développeur MICROPOSIT™ 303A en rapport 1 : 12 dans l'eau DI ;
- agitation pendant 2 min ;
- repos de la solution mélangée pendant 2 min.

Le développeur étant prêt, l'échantillon de photorésine est plongé entièrement dans le bain sans agitation, pendant 2 min pour les couches fines (de quelques centaines de nanomètres à un ou deux micromètres) obtenues avec les photorésines S1805 et S1813. Pour des couches plus épaisses, typiquement de 5  $\mu\text{m}$  réalisées avec la photorésine S1828, 5 minutes de développement sont nécessaires pour dissoudre complètement la photorésine jusqu'au substrat, conséquence de l'importante épaisseur à retirer (5  $\mu\text{m}$ ). Les paramètres du développement sont déterminés et fixés pour toutes les expériences ultérieures. Ils ont été optimisés afin d'obtenir une profondeur de gravure relativement linéaire en fonction des caractéristiques de l'irradiation, pour faciliter le traçage des structures 3D [9]. Cela permet de s'affranchir des modifications dues aux caractéristiques du développeur et ainsi de ne faire varier la dissolution de la photorésine qu'en fonction du temps d'irradiation, la puissance de la lampe étant constante.

Étant donné que la photorésine utilisée est positive, les zones ayant reçu de la lumière sont solubles dans le développeur. Par conséquent, la microstructure en relief désirée est révélée par les zones n'ayant pas reçu de lumière, après développement. L'échantillon est rincé à l'eau DI, puis séché à l'air comprimé.

### I.3.6 Post-traitements

Afin d'optimiser les propriétés des EODs, la photorésine est ensuite soumise à divers post-traitements : lumineux et thermique.

- La post-irradiation aux UV pendant 2 min (lampe à vapeur de mercure) permet d'accroître la stabilité de la photorésine à l'échelle moléculaire. Lors de cette étape, toutes les molécules photo-actives sont consommées ("bleaching") afin qu'il n'y ait plus aucune réaction photochimique possible, en particulier lors de l'utilisation du composant optique. Cette étape rend le matériau plus transparent dans le visible et le proche IR, ainsi que partiellement dans le proche UV (Figure 4.5).

- La post-cuisson à 105°C pendant 2 h permet de durcir la photorésine et de la rendre plus stable dans le temps. Cela s'apparente à un recuit qui permet de conférer au matériau ses propriétés mécaniques optimales.

## I.4 Conclusion de la partie I

Les propriétés photochimiques des photorésines de la gamme MICROPOSIT™ S1800™ G2 sont bien optimisées pour une insolation à 436 nm. Cela permet de leur conférer la microstructure souhaitée, par les techniques de photolithographie. Celle choisie au sein de notre laboratoire est la lithographie par projection grâce à une écriture directe. Cette méthode a le grand avantage d'écrire sur une surface, ce qui la rend rapide comparée aux écritures point par point. Ce savoir-faire est détaillé dans la thèse de Mélanie KESSELS [11].



C'est une technique qui a fait ses preuves et est maîtrisée par le laboratoire et l'entreprise HOLOTETRIX qui fabrique et commercialise des EODs en photorésine pour le prototypage et les petites séries. C'est au travers d'un travail réalisé en interaction avec cette entreprise que s'inscrit un des objectifs de cette thèse. Il s'agit de réaliser des EODs plus performants en termes de transparence, résistances chimique et thermique pour des applications de plus en plus exigeantes. Toute la fabrication et les échanges de savoir-faire ont été menés en étroite collaboration avec cette entreprise.

## II Nouveau procédé : moulage direct dans l'Ormocomp

Pour les prototypes de laboratoire, les EODs sont couramment fabriqués en photorésine, matériau permettant de générer des éléments peu coûteux et simples à fabriquer par écriture directe. C'est la solution choisie par Télécom Bretagne et HOLOTETRIX [12]. Cependant, la photorésine ne répond pas à la totalité des besoins liés à l'utilisation des EODs fabriqués, en particulier en milieu industriel. Les inconvénients sont exprimés en termes de propriétés :

- **optiques** : transparence pouvant être insuffisante et résistance aux faisceaux laser de haute puissance modérée ;
- **mécaniques** : dureté, durabilité et résistance insuffisantes (elle est fragile, le composant optique s'endommage lorsqu'on le touche à main nue et n'est pas nettoyable ensuite) ;
- **thermiques** : température de fusion relativement basse ( $145^{\circ}\text{C}$  [5]) ;
- **chimiques** : résistance aux solvants de nettoyage usuels néante (en particulier, elle n'est pas nettoyable avec l'acétone et l'isopropanol).

Pour y remédier, notre étude s'est tournée vers la fabrication d'EODs avec un autre matériau. Il s'agit d'un matériau sol-gel hybride de la famille des ORMOCER<sup>®</sup><sub>S</sub>, commercialement disponible et ayant des propriétés plus performantes que celles de la photorésine (chimiques, mécaniques, thermiques et optiques) (Figure 4.16). Cela permet de répondre aux nouvelles demandes pour de nombreuses applications industrielles.

### II.1 Résolution des problèmes technologiques rencontrés

#### II.1.1 Solution au problème de l'écriture directe : le phototraceur LCD

Les matériaux sol-gel hybrides ont aujourd'hui fait leurs preuves dans le domaine de la nanofabrication [13] du fait de leurs propriétés très intéressantes. De plus, ils ont des caractéristiques pouvant répondre aux exigences fixées par les cahiers des charges, imposés par les applications. Du point de vue physico-chimique, ils correspondent à une formulation photopolymérisable, disponible à l'état liquide et absorbent jusque vers 400 nm.

N'absorbant malheureusement pas à 436 nm, ces matériaux ne sont pas adaptés pour une microstructuration avec le phototraceur existant à Télécom Bretagne. Doté d'un micro-écran LCD, ce phototraceur présente une certaine limite quant à la longueur d'onde utilisée pour l'insolation. En effet, les cristaux liquides sont endommagés par la lumière UV ( $< 400$  nm). C'est pourquoi il n'est pas possible d'utiliser directement le phototraceur LCD pour microstructurer un film d'ORMOCER<sup>®</sup>. Pour remédier à cela, deux thèses ont été menées au laboratoire [11, 14], dans le but de fabriquer un phototraceur DMD (Digital Micromirror

Device) émettant à 365 nm, compatible avec les ORMOCER®s. Cette étude est décrite dans le Chapitre 5. Cependant, la microstructuration par cette voie n'est pas évidente. En effet, le dépôt d'ORMOCER® présente une surface directement en contact avec l'air, ce qui inhibe la polymérisation du matériau dans sa couche superficielle. Il faut alors procéder en mettant l'échantillon, par exemple, sous atmosphère d'azote, lors de l'insolation du motif.

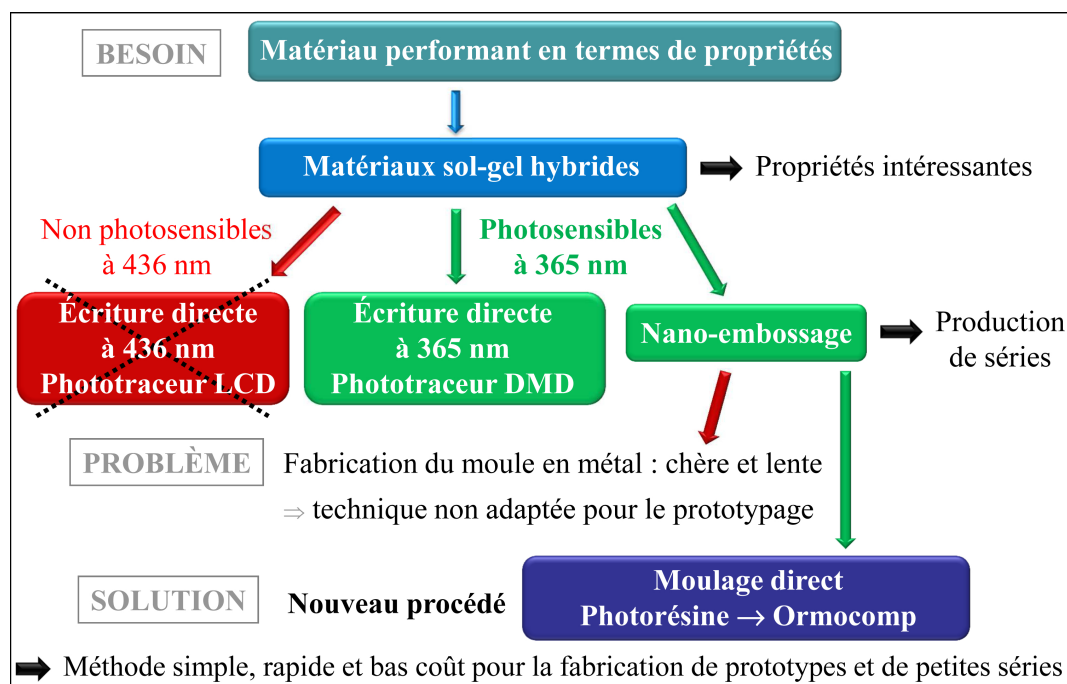


Figure 4.16 – Schématisation de la problématique

Par ailleurs, ces matériaux sol-gel hybrides ont le grand avantage de pouvoir être utilisés dans les procédés de moulage correspondant à la micro/nano-impression. Cette méthode de fabrication offre l'avantage supplémentaire de simplifier la production d'éléments en série. Prenant en compte tout ce contexte et souhaitant simultanément mettre à profit le matériel existant et les connaissances du laboratoire, il a été proposé de se servir du phototraceur LCD pour microstructurer la photorésine, puis d'utiliser cet EOD en photorésine comme moule pour transférer le relief dans l'ORMOCER®. La polymérisation du matériau sol-gel hybride peut ensuite être effectuée à 365 nm avec une lampe à vapeur de mercure. La définition et l'optimisation de ce nouveau procédé sont l'objet d'une grande partie de la thèse et sont décrites dans la suite de ce chapitre.

### II.1.2 Solution au problème de la recopie : rentabilité du moule en métal

Dans notre contexte de fabrication simple, rapide et bas coût de prototypes et de petites séries, le point négatif des techniques de nano-impression est l'étape de création du moule. Celui-ci est généralement en métal (nickel par exemple) et correspond à une fabrication complexe, longue et rentable seulement pour la production de grandes séries [15, 16]. Ce n'est donc pas une technique adaptée au prototypage. Il existe d'autres types de matériaux pour la fabrication de moules tels que le PDMS. Cependant, ce polymère est mou et met en jeu un procédé de fabrication compliquée par voie thermique, provoquant ainsi un rétreint du matériau non négligeable.



Afin de contourner tous les problèmes précédemment décrits, un procédé basé sur le moulage direct d'un EOD initialement créé en photorésine dans un matériau sol-gel hybride a été proposé. Cette solution se présentant donc comme une technique de prototypage simple, rapide et peu coûteuse, permettrait d'améliorer les performances des EODs produits et donc, de répondre à de nouvelles applications industrielles.

## II.2 Choix du matériau : l'Ormocomp

### II.2.1 Les matériaux sol-gel hybrides : avantages et applications

Au cours des 15 dernières années, l'étude des matériaux hybrides a pris une grande ampleur. En effet, ces matériaux présentent des avantages considérables, mis à profit pour diverses applications [17–19]. En effet, ils combinent les avantages de plusieurs matériaux correspondant à des molécules où sont associées différentes fonctionnalités (Figure 4.17).

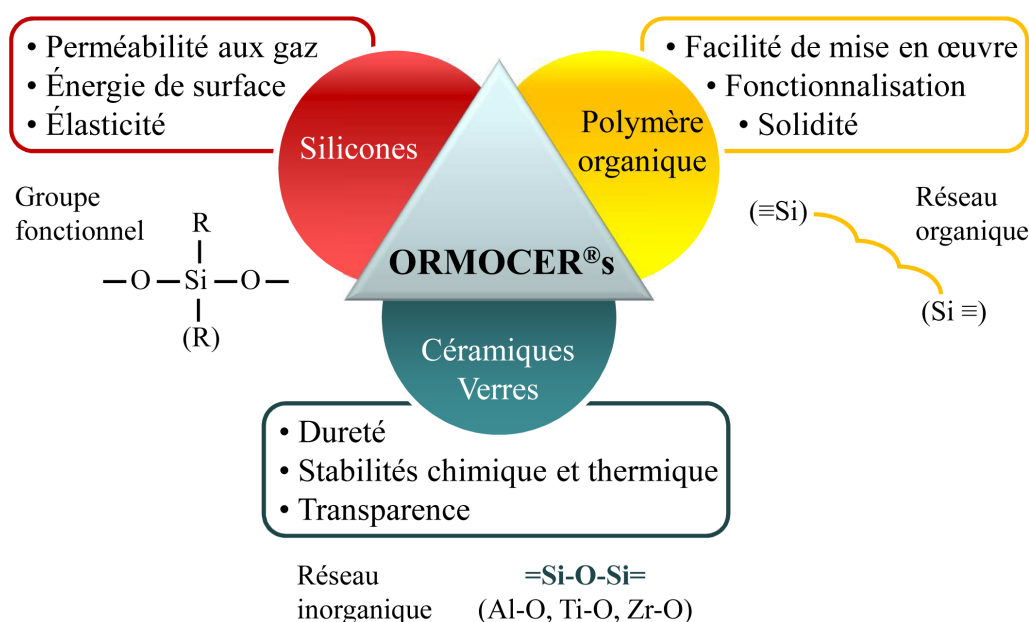


Figure 4.17 – Schéma de la structure générale de l'ORMOCER® [19, 20]

L'étude s'est tournée vers les matériaux de la famille des ORMOCER®s. Ils ont été développés par l'Institut Fraunhofer (Allemagne) et sont actuellement commercialisés sous cette marque, déposée par MicroResist Technology [18]. Le nom ORMOCER®s est l'abréviation de "ORganically MODified CERamics" (= CéRamiques MODifiées du point de vue Organique). Ce matériau aux propriétés très intéressantes trouve de nombreuses applications :

- en électronique, grâce à ses excellentes propriétés diélectriques [21],
- en médecine, plus particulièrement en dentaire et en ophtalmologie [19, 22],
- en optique et en télécommunications [23].

En particulier, sont offertes des possibilités très intéressantes pour le développement et la fabrication de micro-optiques : les matériaux ORMOCER®s peuvent être utilisés dans un procédé de nano-impression assistée par UV relativement simple [24]. En optique,

le champ d'applications des composants en ORMOCER<sup>®</sup>s est très vaste : microlentilles (réfractives), réseaux de diffraction, mise en forme des faisceaux, guides d'onde, composants opto-électroniques... [24]

## II.2.2 ORMOCER<sup>®</sup>s : les différents produits

Selon sa composition, l'ORMOCER<sup>®</sup> choisi peut être utilisé pour des applications bien spécifiques (Figure 4.18). Par exemple, peuvent être cités [24] :

- l'ORMOCER<sup>®</sup> de type I, anciennement connu sous le nom b59 et désigné par la marque **Ormocore** est utilisé pour la fabrication du cœur de guides d'onde. Son indice de réfraction est élevé (1,552-1,553 à 635 nm) ;

- l'ORMOCER<sup>®</sup> de type II, anciennement connu sous le nom b66 et désigné par la marque **Ormoclad**, sert à fabriquer la gaine de guides d'onde, combiné avec l'Ormocore. Son indice de réfraction (1,533-1,534 à 635 nm) étant plus faible que celui de l'Ormocore, ces deux matériaux peuvent être associés pour la réalisation de guides. De plus, il est possible de faire des mélanges entre l'Ormocore et l'Ormoclad pour adapter l'indice de réfraction selon le guidage souhaité ;

- l'ORMOCER<sup>®</sup> de type IV, anciennement connu sous le nom US-S4 et désigné par la marque **Ormocomp**, est plutôt conçu pour la fabrication d'éléments micro-optiques ;

- l'**Ormoclear** est plus particulièrement destiné à la fabrication de moules. Malgré ses nombreuses ressemblances avec l'Ormocomp, il en diffère par ses propriétés mécaniques. Il est par exemple moins rigide ( $E = 650$  MPa contre 950 MPa pour l'Ormocomp),

- l'**Ormoclear** est un nouveau produit proposé pour la fabrication de composants optiques. Il n'a pas été pris en considération dans notre étude car son apparition commerciale s'est faite au cours de la thèse. Ce matériau diffère de l'Ormocomp par son rétrécissement plus faible lors de la polymérisation (3-5% contre 5-7% pour l'Ormocomp), son coefficient d'expansion thermique plus élevé (100-130 ppm/K contre 60 ppm/K respectivement) et sa plus haute transparence aux longueurs d'onde télécoms ;

- l'**Ormoclear10** et l'**Ormoclear30** sont également de nouveaux produits, conçus pour réaliser des composants micro-optiques dans des couches épaisses (31  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$  respectivement contre 15  $\mu\text{m}$  pour l'Ormoclear à 3000 tr/min pendant 30 s sous atmosphère ambiante).

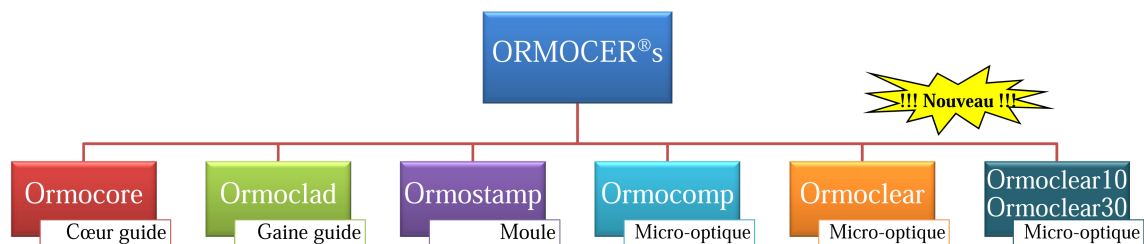


Figure 4.18 – Les différents produits de la famille des ORMOCER<sup>®</sup>s proposés par Micro-Resist Technology

Ces matériaux correspondent à différents précurseurs qui leur confèrent les fonctions utiles à leurs mises en œuvre et déterminant leurs propriétés. Ces monomères contiennent au moins deux des fonctions suivantes (Figure 4.19) :

- A : ce sont les groupes -Si-O- qui donnent naissance au réseau inorganique par polycondensation (groupes alkoxysilanes) à l'échelle nanométrique (typiquement 2-5 nm) ;

- B : il s'agit de la chaîne carbonée permettant de connecter la fonction inorganique (A) à celle organique (C) ;
- C : ce sont des groupements, acrylates (Ormocomp) ou méthacrylates (Ormoclad et Ormocore), servant à former le réseau organique ;
- et D : ces groupes sont non-réactifs, mais servent à modifier certaines propriétés du matériau. Par exemple, un groupe acryle permet d'augmenter l'indice de réfraction du matériau ou, à l'inverse, un groupe alkyl de le diminuer [24].

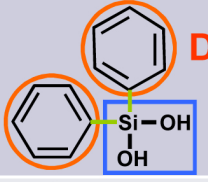
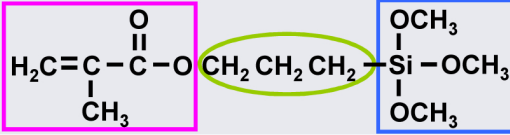
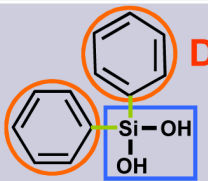
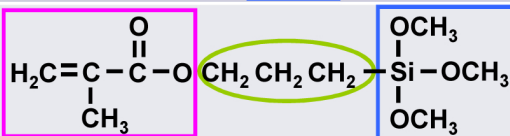
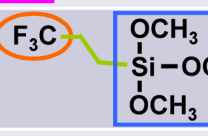
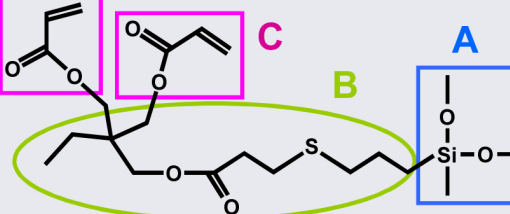
Produit	Précurseurs	Molécules
Ormocore	Diphénylsilanediol	
	3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MEMO)	
Ormoclad	Diphénylsilanediol	
	3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MEMO)	
	Triméthoxy(3,3,3-trifluoropropyl)silane	
Ormocomp	(monomère sans nom particulier)	

Figure 4.19 – Les molécules précurseurs des résines ORMOCER<sup>®</sup>s et leurs fonctions [19, 21, 24–26]

Pour la fabrication d'EODs par moulage, notre étude s'est tournée vers le matériau sol-gel hybride de la famille des ORMOCER<sup>®</sup>s appelé Ormocomp [27], a priori le mieux adapté pour notre besoin. Son intérêt par rapport à la photorésine réside dans le fait qu'il possède, en plus de la fonction organique polymérisable, une composante inorganique qui donne au matériau de meilleures résistances mécanique, thermique et chimique, ainsi qu'une transparence plus élevée.

### II.2.3 Procédés d'obtention et de mise en œuvre des ORMOCER®s

La mise en œuvre des matériaux sol-gel hybrides reposent sur deux étapes :

1. la formation d'un **réseau minéral** "SiOSi" grâce à la présence d'un ou plusieurs alcoxydes de silicium, par exemple. Cela correspond au procédé sol-gel qui est un procédé s'effectuant à basse température et pour lequel on peut parler de "chimie douce". Cette technique fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de polycondensation (Figure 4.20).

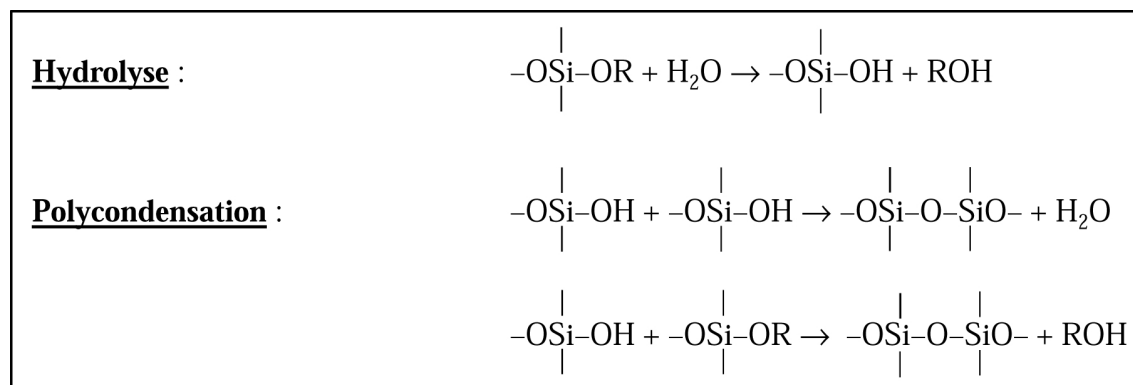


Figure 4.20 – Réactions d'hydrolyse et de polycondensation lors de la formation d'un réseau minéral

2. la formation d'un **réseau organique** par voie photochimique grâce à des fonctions polymérisables telles des fonctions époxydes, méthacrylates ou acrylates (Figure 4.21).

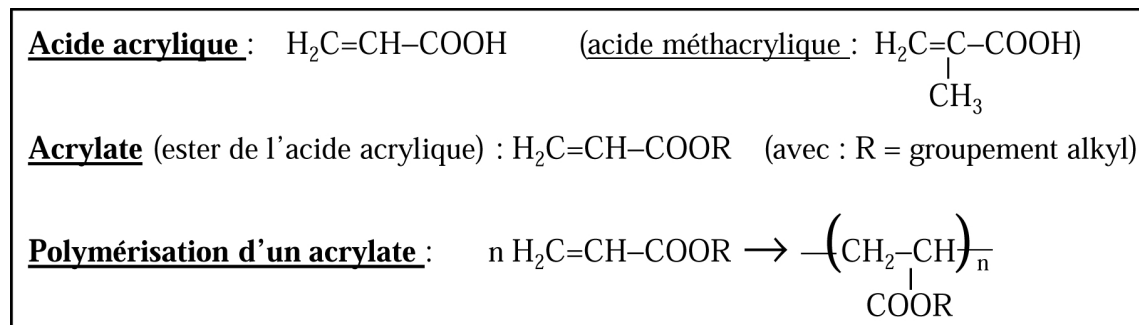


Figure 4.21 – Formulations chimiques d'exemples de fonctions polymérisables

#### a. Synthèse par procédé sol-gel [24]

Les ORMOCER®s sont des formulations appartenant à la famille des matériaux sol-gel et obtenues par la mise en jeu du procédé du même nom (Figure 4.22). Simultanément, les différents produits correspondant aux ORMOCER®s sont des résines polymérisables puisque, sur le squelette organique, sont aussi présentes des fonctions acrylates ou méthacrylates. Il s'agit ici de matériaux hybrides de classe II. En effet, les composantes organiques et inorganiques sont liées par une liaison covalente forte. Cela permet de réduire la séparation de phase entre les deux composantes qui ne sont pas de même nature chimique.

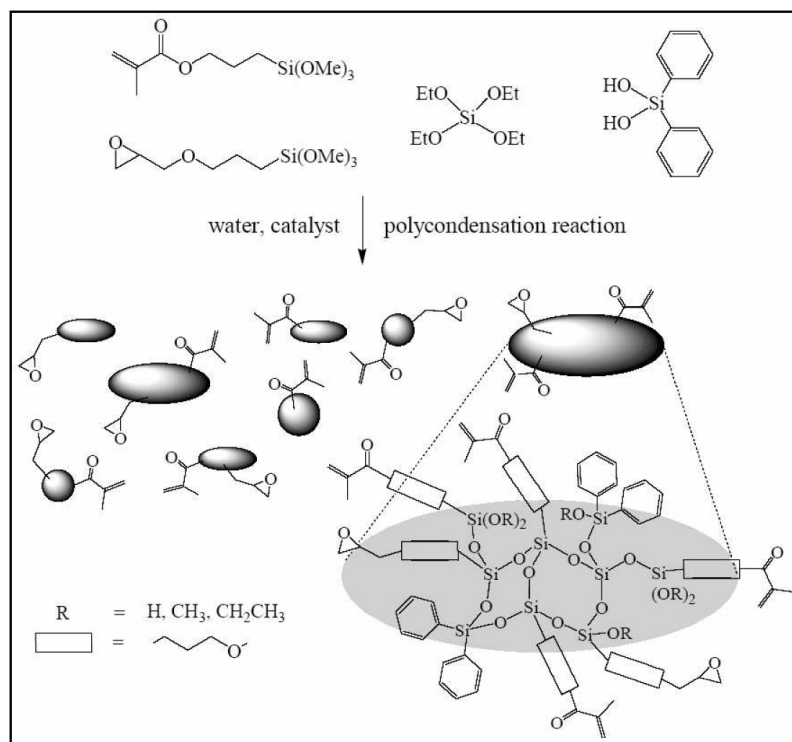


Figure 4.22 – Exemple de synthèse d'un ORMOCER<sup>®</sup> par polycondensation et hydrolyse [28]

Pour l'Ormocomp, les extrémités inorganiques (alkoxysilane), donnant naissance à un réseau minéral par voie sol-gel, confèrent à l'EOD des propriétés mécaniques proches de celles du verre (rigidité accrue). D'autre part, les extrémités organiques comportent deux fonctions polymérisables de type acrylate et conduisent à la possibilité de micro- ou nanostructuration par voie photochimique. Cette étape permet ainsi une mise en œuvre de l'ORMOCER<sup>®</sup> similaire à celle d'une photorésine négative.

#### b. Polymérisation par voie photochimique

Après l'étape du procédé sol-gel, un photo-amorceur est ajouté à la résine (0,1-1% mas-sique) de façon à obtenir une formulation photopolymérisable [29]. C'est cette dernière qui est commercialisée. Les photo-amorceurs communément utilisés pour les ORMOCER<sup>®</sup>s sont la Lucirin<sup>®</sup> TPO de chez BASF et l'Irgacure<sup>®</sup> 369 de chez Ciba [18, 24, 29]. Le photo-amorceur présent dans l'Ormocomp est la Lucirin<sup>®</sup> TPO (Figure 4.23). En effet, la courbe d'absorbance de l'Ormocomp (c) est semblable à celle donnée pour la Lucirin TPO (a et b).

Dans ces conditions, pour amorcer la réaction de polymérisation, la lumière UV (com-prise dans la bande d'absorption) est absorbée par les molécules du photo-amorceur qui passent dans un état excité et amorcent la création de liaisons entre les extrémités orga-niques du polysilane. En ce qui concerne le travail ici présenté, le réseau organique formé est un polyacrylate pour l'Ormocomp et un polyméthacrylate pour l'Ormocore et l'Ormoclad.

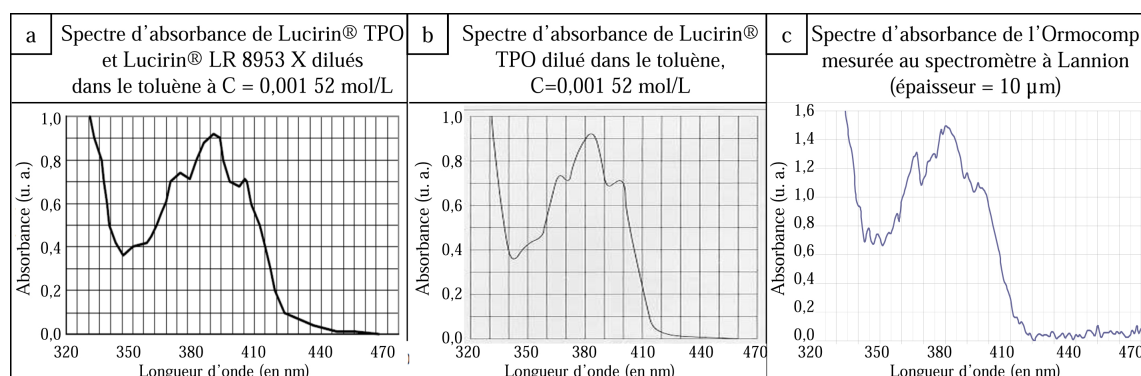


Figure 4.23 – Comparaison des spectres d’absorbance de la Lucirin TPO (a et b) [30] avec celui que nous avons enregistré pour l’Ormocomp

#### c. Post-traitement

La formation de chaînes polyacryliques dépend fortement de la quantité de photo-amorceurs présents dans le mélange et des paramètres d’exposition aux UV [24]. Après irradiation, le taux de polymérisation peut être augmenté par une post-cuisson de la résine. Ce post-traitement permet de stabiliser le matériau à la fin du procédé et de lui apporter ses propriétés optimales, sachant que les propriétés finales du matériau proviennent principalement de la nature des monomères initialement choisis. Certaines propriétés telles que la rigidité (module d’Young) ou la dilatation thermique (coefficient d’expansion thermique) dépendent aussi de la longueur des chaînes créées dans le matériau final [19].

#### d. Avantages pour la recopie

Les ORMOCER<sup>®</sup>s sont des résines photopolymérisables dans le proche UV et présentent une viscosité beaucoup plus élevée que celle des liquides usuels (Tableau 4.1). Cette viscosité importante présente un avantage majeur pour une mise en œuvre par moulage par étalement d’une goutte de matériau sur le substrat par exemple.

Nom du matériau	Viscosité
Ormocomp	2 à 6 Pa.s
Ormocore	5 à 8 Pa.s
Ormoclad	10 à 12 Pa.s
Eau	$1 \times 10^{-3}$ Pa.s
Éthanol	$1,20 \times 10^{-3}$ Pa.s
Acétone	$0,33 \times 10^{-3}$ Pa.s
Glycérine	1,49 Pa.s
PETA (triacylate de pentaérytritol)	1,4 Pa.s
PETA (Formulations à base de PETA utilisées pour l’enregistrement holographique)	0,8 à 2 Pa.s

Tableau 4.1 – Comparaison entre les viscosités des ORMOCER<sup>®</sup>s [27], de solvants usuels et de monomères [31]

Un autre avantage des ORMOCER<sup>®</sup>s est leur faible rétrécissement (5-7%) intervenant lors de la polymérisation, propriété liée au fait que les formulations correspondantes ne contiennent pas de solvants [24]. Cela facilite les procédés de fabrication et de mise en œuvre, ce qui permet d'obtenir une copie fidèle à l'original.

## II.2.4 Conclusion - Bilan

Le principal objectif de cette partie est donc la réplique d'un moule en photorésine dans un matériau sol-gel hybride. Pour cela, différentes informations sont disponibles dans la littérature, sachant que les technologies de réplique concernent en particulier l'UV-casting, le hot-embossing et le moulage par injection [24]. Ce procédé est utilisé pour la production en masse de composants optiques présents dans notre vie quotidienne, tels que les CDs et DVDs (par matriçage à chaud ou "hot embossing"), les hologrammes de sécurité sur les cartes bancaires ou les billets de banque (par matriçage circulaire ou "roll-to-roll embossing") [24]. À part quelques exceptions notables (céramiques ou encore moulage de métaux par injection), la plupart des produits créés par réplique correspondent à la mise en œuvre de matériaux polymères [24].

## II.3 Moulage direct d'un EOD en Ormocomp à partir d'un EOD en photorésine

La première étape du procédé mis en place au cours de la thèse est la fabrication d'un moule en photorésine par écriture directe au phototraceur (comme décrit précédemment). À partir de ce moule, la seconde étape consiste à transférer la microstructure de la photorésine dans l'Ormocomp à l'aide d'un aligneur de masque ("Karl Süss MJB3") (Figure 4.24). Cette machine permet de travailler dans de bonnes conditions de reproductibilité : alignement réglable d'un substrat par rapport à l'autre, parallélisme constant entre les deux substrats, pression appliquée progressive, insolation aux UV uniforme sur l'ensemble de l'échantillon et de durée contrôlée à 0,1 s près.

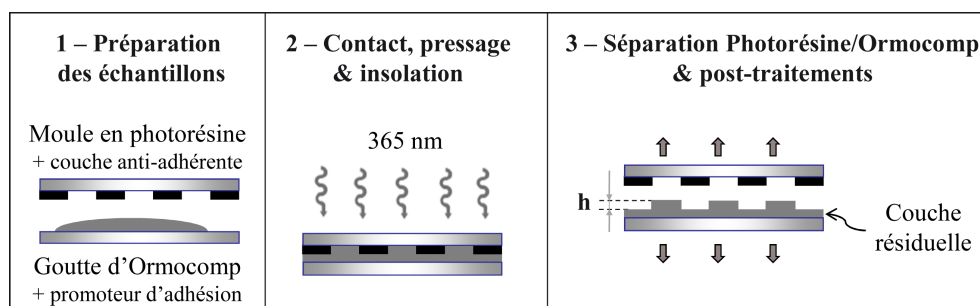


Figure 4.24 – Moulage d'un EOD en Ormocomp à partir d'un EOD en photorésine (l'étape 2 est effectué dans l'aligneur de masque)

### II.3.1 Préparation des échantillons

#### a. Préparation du moule en photorésine

L'EOD fabriqué en photorésine par écriture directe est directement utilisé comme moule et remplace le moule traditionnel en métal coûteux et long à fabriquer. Dans tout procédé



de moulage, l'étape de séparation de l'original et de la copie est primordiale, sachant que l'objectif est de récupérer la copie sans défaut apparent. Pour faciliter cette phase, le protocole mis en place passe par le dépôt d'une couche anti-adhérente sur la surface utile du moule en photorésine, juste avant utilisation. Elle permet ainsi de réduire la tension superficielle du matériau.

L'anti-adhérent utilisé est une solution à base de 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-trichlorosilane (PFOTS) (Figure 4.25) fourni par SIGMA Aldrich [32]. Celui-ci est dilué dans l'isooctane en concentration  $c = 2,1 \cdot 10^{-3}$  mol/L [33].

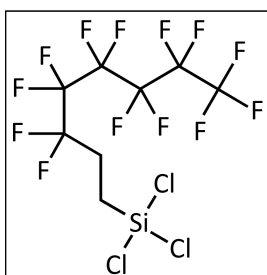


Figure 4.25 – Molécule de PFOTS

À l'aide d'une micropipette, la solution de PFOTS dilué est versée sur le moule en photorésine de manière à recouvrir toute la surface du substrat (environ 3 mL pour recouvrir un substrat de  $76 \times 76$  mm<sup>2</sup>). Elle est ensuite uniformément répartie sur le moule par spin-coating suivant ces paramètres :

- **accélération : 3500 tr/min/s ;**
- **vitesse : 1500 tr/min ;**
- **durée : 45 s.**

Dans ces conditions, une monocouche de PFOTS est déposée sur la photorésine. L'isooctane étant un solvant volatil, il s'évapore pour laisser seulement le silane sur le matériau (Figure 4.26). Cette technique a le grand avantage d'être simple d'emploi. En effet, la déposition en phase liquide est efficace pour les moules comportant des motifs ayant des dimensions de l'ordre du micromètre. Par contre, pour les structures de l'ordre du nanomètre, le dépôt à la tournette ne s'effectue pas correctement, en particulier dans les creux, où stagne le produit (Figure 4.27). Dans ce cas, il est nécessaire de réaliser le dépôt en phase gazeuse, ce qui requiert une mise en œuvre plus compliquée et des conditions expérimentales particulières (enceinte fermée, montée en température...) [34]. Pour nos fabrications, les motifs étant de taille micrométrique, la déposition en phase liquide de la couche anti-adhérente s'est révélée être satisfaisante.

#### b. Préparation du substrat pour l'Ormocomp

Le substrat utilisé pour la création d'un EOD par moulage dans l'Ormocomp est un verre borosilicate (Corning® 7059), de  $76 \times 76$  mm<sup>2</sup> pour une épaisseur de 1,1 mm et présentant une planéité de surface de  $\pm 5$   $\mu$ m.

1. Ce substrat est nettoyé selon le protocole de "Nettoyage des substrats en salle blanche" défini dans le Chapitre 2 (partie I.1).



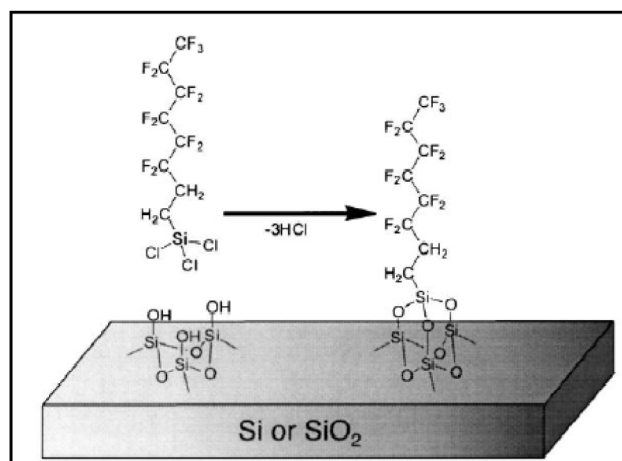


Figure 4.26 – Mécanisme d'accrochage d'un chlorosilane (ici : F13-TCS) sur une surface présentant des fonctions silanols (Si-OH), par établissement de liaisons covalentes [34]

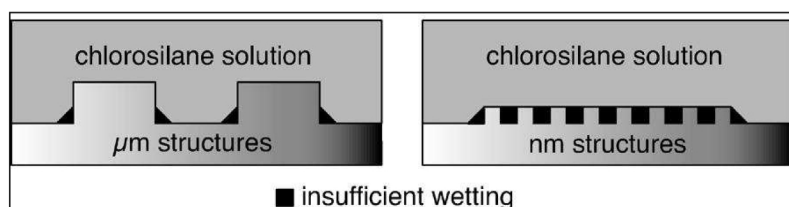


Figure 4.27 – Défauts apparaissant lors du dépôt de la couche anti-adhérente en phase liquide par spin-coating

2. Après obtention d'une mouillabilité correcte sur toute la surface de la plaque, celle-ci est séchée au four à 200°C pendant 30 min, afin d'en éliminer toute trace d'eau. En effet, les produits utilisés dans le moulage sont hydrophobes et très réactifs à l'humidité. Lorsque l'humidité de la salle blanche est trop élevée ( $\geq 60\%$ ), des problèmes de décollement de l'Ormocomp sont observés : le matériau sol-gel hybride n'adhère plus correctement à son substrat et reste accroché au moule en photorésine après l'étape de séparation.

3. Les substrats sont ensuite refroidis à température ambiante pendant 20 min avant utilisation.

Pour toute application des EODs, il est important d'assurer une excellente adhésion de l'ORMOCER® sur les substrats mis en œuvre, de fortes liaisons à l'échelle moléculaire sont alors établies. En particulier lorsque l'Ormocomp est directement déposé sur son substrat de verre (sans quelconque traitement spécial), il y a création de liaisons covalentes avec la surface du verre lors de l'insolation, par réaction de condensation (Figure 4.28). Cela renforce l'adhésion entre l'Ormocomp et le substrat en verre, pouvant être en plus, améliorée par une post-cuisson.

Lorsque le taux d'humidité dans le laboratoire est trop élevé, une fine couche d'eau peut se former sur la surface du substrat lors de son refroidissement et, par conséquent, empêcher une correcte adhésion entre l'Ormocomp et le verre. Pour s'affranchir des condi-

tions environnementales des expériences, il est fortement conseillé d'avoir recours à une couche adhérente supplémentaire entre le substrat en verre et l'Ormocomp. Cela permet ainsi d'assurer une cohésion optimale de l'Ormocomp sur le verre et donc, de garantir une longue durée de vie à l'EOD, indépendamment des contraintes d'utilisation appliquées. Cette nouvelle couche permet d'augmenter la tension superficielle du substrat.

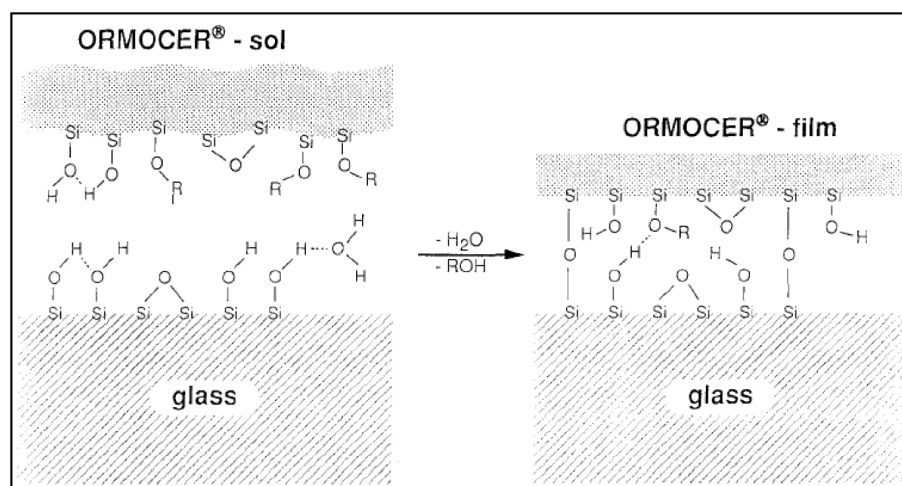


Figure 4.28 – Adhésion de l'ORMOCER® sur un substrat en verre [35]

Les promoteurs d'adhésion utilisés pour les ORMOCER®s sur le verre sont généralement composés de silanes et contiennent aussi des molécules précurseurs des ORMOCER®s (Figure 4.29) [24]. Le tout est contenu dans une solution aqueuse légèrement acide.

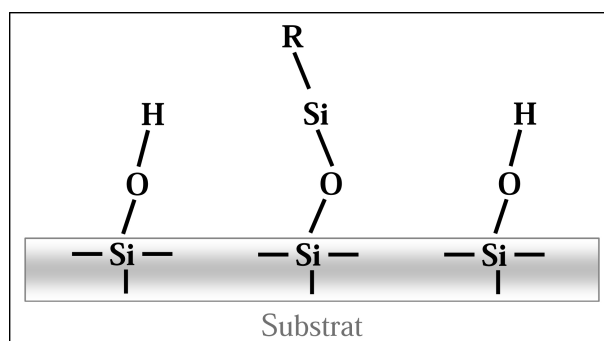


Figure 4.29 – Le substrat présente des groupes Si-OH à sa surface qui se lient au promoteur d'adhésion par réaction de condensation, R est le squelette organique du promoteur [24]

Dans cette solution, les silanes ne se condensent pas (ils forment des oligomères cluster). Lors du dépôt sur un substrat minéral, les fonctions silanols, présentes aux extrémités du promoteur d'adhésion, se lient aux groupes Si-OH présents à la surface du substrat par réaction de condensation, donc par création de liaisons covalentes Si-O-Si. Lors du dépôt de l'ORMOCER®, les extrémités organiques des molécules du matériau sol-gel hybride (groupes acryles et méthacryles) établissent des liaisons plus ou moins fortes avec la partie organique du promoteur d'adhésion, liaisons renforcées ensuite lors des cuissons et de l'exposition aux UV.

Dans un premier temps, l'Ormoprime a été utilisé. C'est un produit commercialisé par MicroResist Technology et conçu pour ce type de besoin. Cependant, des problèmes d'adhésion de l'Ormocomp sur le substrat sont apparus. Cela est probablement dû au taux d'humidité non négligeable dans la salle de manipulation (humidité relative pouvant atteindre les 80% contre 45% habituellement). C'est pourquoi, le choix de l'adhérent s'est ensuite tourné vers l'utilisation du promoteur HMNP-12<sup>®</sup>, distribué par Profactor.

4. À l'aide d'une micropipette, le promoteur est versé sur le substrat propre de manière à recouvrir toute sa surface (environ 3 mL pour un substrat de 76×76 mm<sup>2</sup>). Il est ensuite uniformément réparti par spin-coating selon les paramètres suivants :

- **accélération : 1500 tr/min/s ;**
- **vitesse : 2000 tr/min ;**
- **durée : 60 s.**

Ce second produit (HMNP-12<sup>®</sup>) donne des résultats très concluants et est retenu pour la version finale du protocole de fabrication établi.

5. Une cuisson est alors effectuée, afin d'améliorer l'homogénéité de la couche déposée et d'assurer sa bonne adhésion avec le substrat.

6. L'Ormocomp est ensuite déposé sous forme de gouttes sur le substrat à l'aide d'une baguette en verre. Chaque goutte est déposée au centre du substrat, de manière à ce qu'elle tombe et se détache de la baguette spontanément, sans en accélérer la chute. Une goutte d'Ormocomp est suffisante pour un substrat de 76×76 mm<sup>2</sup> et obtenir une surface de 4-5 cm de diamètre après pressage, sachant que les épaisseurs finales de la couche résiduelle sont inférieures à la quinzaine de microns. Avec cette technique, il n'est pas possible de contrôler précisément la quantité d'Ormocomp déposée et donc la taille de la goutte étalée sur le substrat, mais cela n'est pas nécessaire dans notre cas. Pour améliorer ce procédé et être plus précis, une étude est désormais en cours sur le dépôt de matériau à l'aide d'une seringue pneumatique dont le déplacement est automatisé (voir Chapitre 5 - partie I.2).

### II.3.2 Mise en contact, pressage et insolation

#### a. Mise en contact de la photorésine et de l'Ormocomp

La mise en contact de la photorésine avec l'Ormocomp s'effectue grâce à l'aligneur de masque de façon lente et contrôlée. En effet, il est préférable d'avoir un premier contact "ponctuel" entre le dessus de la goutte d'Ormocomp et le moule, considéré comme plan à l'échelle macroscopique.

Pour cela, il faut monter lentement et progressivement le plateau sur lequel est posé l'Ormocomp en direction de la photorésine, à l'aide d'un levier. Si le contact s'effectue trop rapidement, une grande surface de contact est formée, ce qui favorise la formation de bulles, emprisonnées dans le matériau sol-gel hybride. Ces bulles, de taille micrométrique, génèrent ensuite des défauts lors de l'utilisation de l'EOD (Figure 4.30).

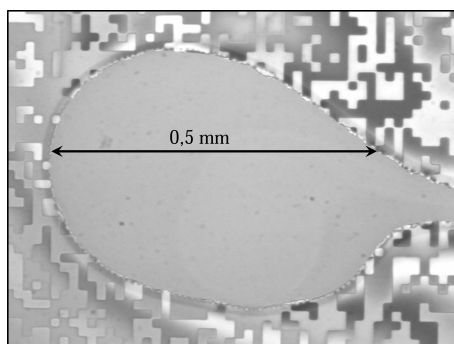


Figure 4.30 – Présence d’une bulle dans l’Ormocomp apparaissant lors de la mise en contact avec le moule

b. Pressage de l’Ormocomp contre la photorésine

L’aligneur de masque, ainsi que la viscosité du matériau sol-gel hybride (2-6 Pa.s) permettent (Figure 4.31) :

- de contrôler la montée du substrat avec l’Ormocomp vers le moule en photorésine placé au-dessus, face matériau vers le bas, ce qui permet de travailler dans de bonnes conditions de reproductibilité ;
- d’effectuer lentement cette montée (environ 3 min pour un déplacement de 1 mm). Ainsi, l’Ormocomp s’étale progressivement entre le moule et son substrat et vient remplir la totalité des cavités de la microstructure en photorésine [36, 37] ;
- de visualiser en temps réel l’avancée du front de la goutte d’Ormocomp grâce au microscope associé à l’aligneur de masque et ainsi de la contrôler à l’aide du levier de montée ;
- de ne pas emprisonner de bulles dans la formulation liquide.

En fin d’opération, l’Ormocomp et la photorésine sont pressés et maintenus l’un contre l’autre dans l’aligneur de masque pendant 5 min, de façon à ce que l’étalement de l’Ormocomp se poursuive et s’arrête de lui-même (Figure 4.31-2 et 3 respectivement).

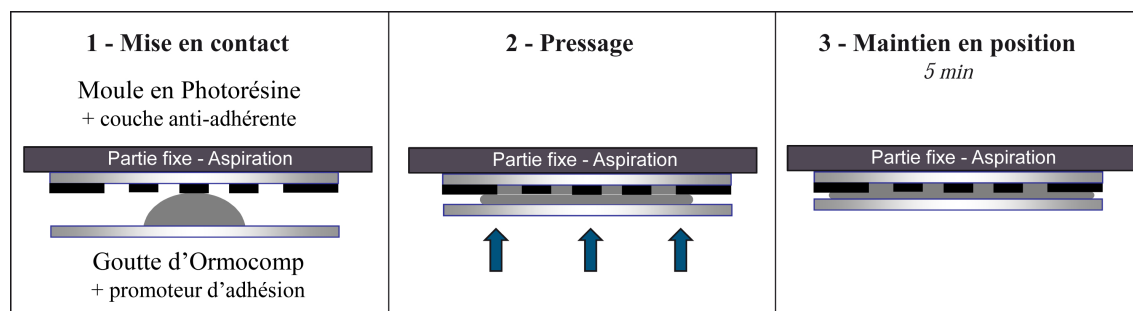


Figure 4.31 – Processus d’étalement de la goutte d’Ormocomp sur le moule en photorésine (3 : en position haute)

Pendant cette opération, le moule et le substrat de l’Ormocomp doivent rester parallèles, afin d’obtenir une couche résiduelle uniforme, correspondant au fait que la photorésine ne finit pas par être en contact direct avec le substrat inférieur, dû au déplacement incomplet du liquide [36]. Le parallélisme entre les deux échantillons est maintenu grâce à

l'aligneur de masque qui possède des ressorts sous le support inférieur. La couche résiduelle résultante est générée, d'une part, par les tensions superficielles exercées par le matériau sur les deux surfaces et, d'autre part, par la planéité des substrats. En effet, pour le verre Borosilicate (planéité  $\pm 5 \mu\text{m}$ ), l'épaisseur résiduelle est en moyenne de  $10 \mu\text{m}$ , tandis qu'avec le verre Sodalime (planéité  $\pm 2,5 \mu\text{m}$ ), l'épaisseur résiduelle peut descendre jusqu'à  $5 \mu\text{m}$ . De plus, avec un temps d'attente supérieur à 5 min, la goutte peut poursuivre son étalement, ce qui réduit la couche résiduelle. Pour nos applications, cette couche résiduelle ne présente pas d'inconvénient, puisque les parties fonctionnelles de l'élément sont les microstructures du matériau, la couche résiduelle n'intervenant pas dans le processus de diffraction. En revanche, lors de la fabrication de guides d'onde, cela pose un problème car cette couche modifie les propriétés de confinement de la lumière.

Afin de réduire le temps et les forces de pressage de la goutte d'Ormocomp, l'étude effectuée consiste à chauffer l'Ormocomp sur son substrat avant moulage. Le substrat et la goutte d'Ormocomp sont montés en température sur la plaque chauffante, tandis que la pièce servant de support sur l'aligneur de masque est chauffé au four à la même température. La variable d'étude est ici la température à laquelle est effectué le traitement thermique pour une durée de 20 min (pour chacun des éléments cités). La thermalisation du support métallique est nécessaire afin de maintenir la température sur l'échantillon constante pendant le pressage. Ensuite, le diamètre de la goutte d'Ormocomp pressée et polymérisée est mesuré, ce qui permet de caractériser l'effet de cette température sur l'étalement de la goutte (Tableau 4.2).

Température de chauffage pendant 20 min	Diamètre de la goutte d'Ormocomp étalée et polymérisée (à 0,05 cm près)
20°C	$\emptyset = 4,9 \text{ cm}$
30°C	$\emptyset = 4,7 \text{ cm}$
40°C	$\emptyset = 5,0 \text{ cm}$
50°C	$\emptyset = 5,1 \text{ cm}$
60°C	$\emptyset = 4,5 \text{ cm}$
70°C	$\emptyset = 4,8 \text{ cm}$
80°C	$\emptyset = 5,2 \text{ cm}$

**Tableau 4.2 – Résultats des tests de chauffage de la goutte d'Ormocomp**

Ainsi, le diamètre de la goutte d'Ormocomp, étalée puis polymérisée à l'aligneur de masque, augmente sensiblement avec la température :  $\Delta = 0,3 \text{ cm}$  pour  $\Delta T^\circ = 60^\circ\text{C}$ . Ce résultat n'est qu'indicatif car les gouttes d'Ormocomp déposées n'ont pas exactement le même volume. En revanche, de nouveaux tests pourraient être effectués avec les échantillons produits par la nouvelle machine correspondant à la seringue pneumatique, capable de contrôler plus précisément le volume de solution déposée.

En fait, du point de vue rendement global du procédé, côté pratique et organisation, cette étude ne s'est pas montrée efficace car le temps gagné sur le temps de pressage et d'étalement de la goutte à l'aligneur de masque est compensé par le temps nécessaire à la plaque chauffante pour atteindre la température voulue. Ce traitement devant être mené à une température inférieure à  $80^\circ\text{C}$  pour ne pas endommager le PFOTS sur le moule et sachant que la couche d'adhésion HMNP-12® doit être chauffée à  $120^\circ\text{C}$  après dépôt, la

plaque chauffante doit par conséquent subir une rampe d'au moins 40°C, ce qui nécessite au moins 50 min, voire 1 h. Cette voie d'optimisation a été abandonnée puisqu'elle augmentait le nombre d'étapes, sans pour autant permettre de gagner du temps.

#### c. Irradiation de l'Ormocomp

Une fois l'avancée de la goutte d'Ormocomp stabilisée entre le moule et le substrat, l'irradiation est effectuée pendant 5 min par la lampe à vapeur de mercure incorporée à l'aligneur de masque, à une puissance de 7 mW/cm<sup>2</sup>. Le spectre de la lumière UV émise est bien en accord avec le domaine d'absorption de l'Ormocomp, ce qui permet d'amorcer la réaction de polymérisation et donc de polymériser la formulation.

## II.4 Séparation et post-traitement

Après polymérisation de l'Ormocomp, le moule en photorésine et la copie en Ormocomp sont séparés à l'aide d'un scalpel inséré entre les deux substrats où il n'y a pas de matériau, puis tourné jusqu'à obtenir l'Ormocomp seul sur son substrat. Cette étape est facilitée par la présence de l'anti-adhérent PFOTS. Un nettoyage de l'échantillon en Ormocomp à l'acétone et l'isopropanol permet d'éliminer tout éventuel résidu de photorésine à sa surface. Enfin, l'EOD en Ormocomp subit un post-traitement afin de finaliser la polymérisation et ainsi d'optimiser ses propriétés (recuit à 150°C pendant 3 h).

Il faut noter que :

- en général, le moule en photorésine ne peut être utilisé qu'une seule fois, il se détériore lors de la séparation ;
- la photorésine est gravée jusqu'au substrat tandis qu'une couche résiduelle de 5 à 10  $\mu\text{m}$  (selon la qualité de planéité des substrats utilisés) subsiste pour l'Ormocomp.

## II.5 Conclusion

Sur la Figure 4.24 (partie II.2), la hauteur du relief ( $h$ ) de l'élément binaire (à deux niveaux) ici considéré représente la différence de niveaux créée dans le matériau microstructuré. Après description du procédé de réplcation proposé et optimisé, c'est par la mesure de ce paramètre que nous pouvons valider le protocole expérimental établi, en comparant la valeur obtenue pour l'EOD en matériau sol-gel hybride à celle de l'original en photorésine. Il s'agit de répondre aux questions suivantes : Est-ce que la microstructure est fidèlement reproduite ? A-t-on bien la copie conforme ? Pour cela, différentes mesures de caractérisation vont être présentées et analysées.

# III Validation et intérêts du procédé mis en place

## III.1 Comparaison structurelle des EODs en photorésine et en Ormocomp

Lors de l'optimisation du moulage de la photorésine dans l'Ormocomp, différentes techniques (microscopies optique, interférométrique et à force atomique (AFM), étude de la diffraction par l'EOD, spectrophotométrie en transmission et ellipsométrie) sont mises en œuvre de façon à caractériser les EODs à chaque étape du procédé. L'étude structurelle repose sur la comparaison des microstructures formées dans le matériau sol-gel hybride à



celles initialement créées dans la photorésine, ce qui permet d'optimiser la fidélité entre l'original et la copie correspondante.

### III.1.1 Observations par microscopie interférométrique

L'objectif du projet est de générer dans l'Ormocomp le relief de la photorésine. La caractérisation des reliefs correspondant aux EODs et la mesure de leur hauteur sont faites à l'aide d'un microscope interférométrique (décrit dans le Chapitre 2, partie II.2). L'analyse montre une grande fidélité entre le relief du moule en photorésine et la copie correspondante en Ormocomp (Figure 4.32).

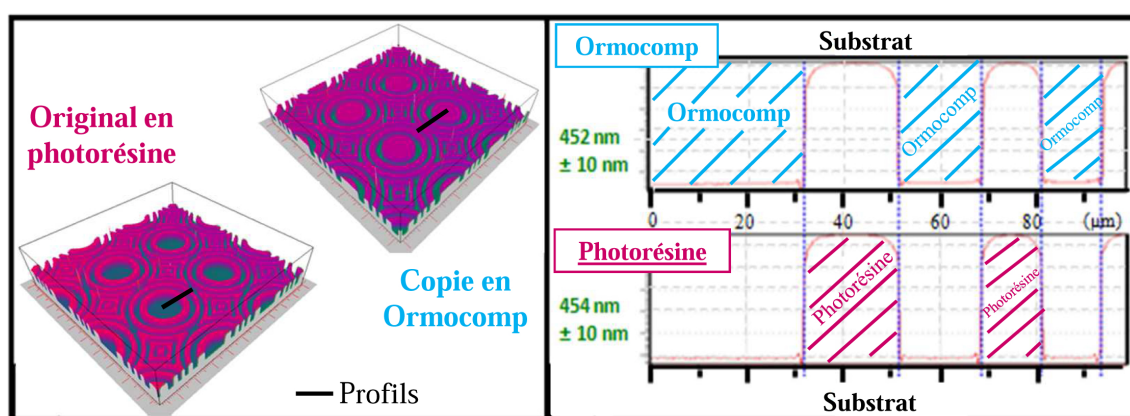


Figure 4.32 – Comparaison des reliefs restitués en 3D (gauche) et des profils (droite) obtenus par analyse au microscope interférométrique d'un moule en photorésine et de sa duplication dans l'Ormocomp

Les deux reliefs, inverses l'un de l'autre, sont en parfaite concordance et présentent des hauteurs pratiquement identiques ( $h(\text{Ormocomp}) = 452 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  et  $h(\text{Photorésine}) = 454 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ). Les deux microstructures sont donc similaires et la duplication est fidèlement effectuée. Cette affirmation est désormais validée, suite à la réalisation de plus d'une centaine de moulage avec obtention des mêmes hauteurs (avec la même précision) et topographies pour l'original et pour sa copie correspondante (Tableau 4.3). Durant la mise en contact et le pressage, l'Ormocomp, de par sa haute viscosité, épouse exactement la forme de l'élément en photorésine et la conserve pendant et après la polymérisation induite par la lumière proche UV. Le procédé de transfert est aussi validé au travers de l'analyse sub-micrométrique et de la comparaison des propriétés correspondant aux différentes microstructures.

Échantillon n°18	Hauteur photorésine	Hauteur Ormocomp
Diffuseur	544 nm	543 nm
Microlentille	542 nm	540 nm
Réseau	540 nm	541 nm

Tableau 4.3 – Exemple de mesure de hauteurs de motifs en photorésine et de celles de la copie correspondante en Ormocomp après moulage

### III.1.2 Observations par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie optique présentant des limitations de résolution, les microstructures ont ensuite été analysées plus précisément par AFM. C'est par comparaison des caractéristiques des structures créées dans la photorésine avec celles des éléments obtenus par moulage dans le sol-gel hybride qu'il est alors possible d'accéder à de nouvelles informations pour optimiser le procédé proposé et donc d'améliorer les performances des composants optiques considérés. Les images reportées ci-dessous (Figures 4.33 et 4.34) sont des images en topographie.

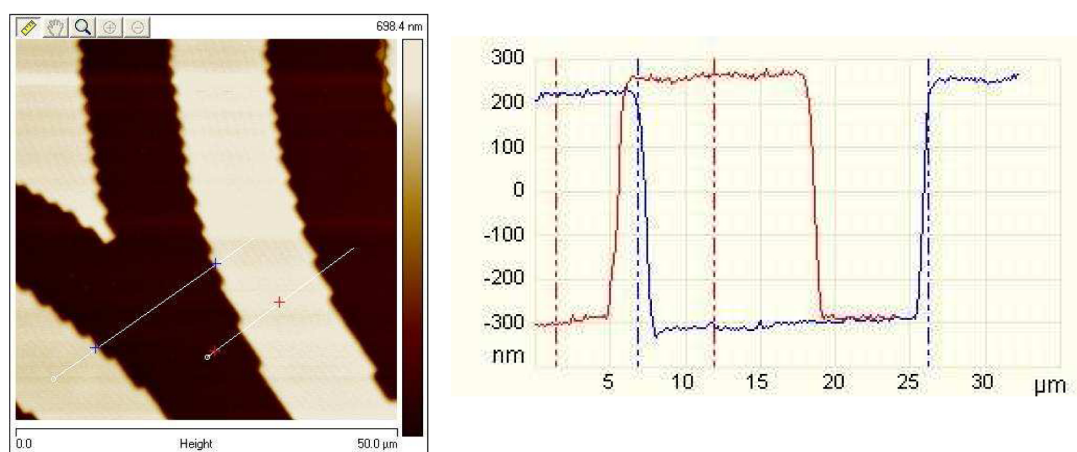


Figure 4.33 – Analyse d'une microlentille sur une surface de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (à gauche : restitution du relief en couleur et à droite : profil correspondant aux deux droites reportées sur l'image du relief)

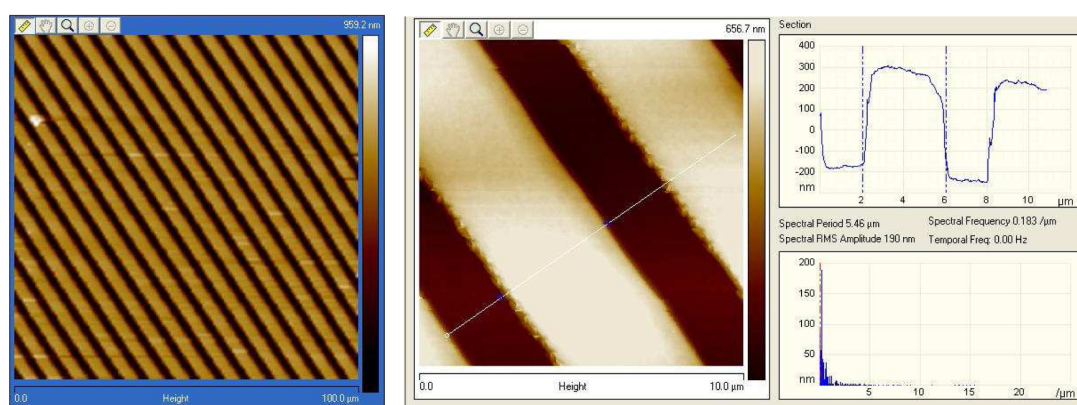


Figure 4.34 – Analyse d'un réseau de pas égal à  $6,7 \mu\text{m}$  et ayant une hauteur moyenne de  $490 \pm 10 \text{ nm}$  (à gauche : analyse sur une surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et à droite : sur  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  avec profil correspondant)

Toutes ces images mettent en évidence des microstructures fidèles à la figure imagée par le phototraceur dans la photorésine, puisque la pixellisation de l'élément initial calculé par ordinateur et correspondant aux pixels de l'écran cristal liquide ayant servi à insoler le motif est conservée au cours du procédé de fabrication, soit à des pixels imagés sous forme de carrés de section  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .



Les images enregistrées par AFM sur un EOD en photorésine après moulage dans l'Ormocomp (Figure 4.35) mettent en évidence une détérioration des différents composants. Celle-ci se traduit par :

- la présence de points blancs sur les premières images, y compris sur le verre qui est ici le matériau correspondant au niveau inférieur. Cela peut être justifié par la présence de PFOTS polymérisé (molécule jouant ici le rôle d'anti-adhérent et déposé sur la photorésine juste avant le moulage) ;
- l'apparition de nombreuses stries au niveau de la photorésine, correspondant aux contraintes mécaniques subies par ce matériau, bien moins rigide que le verre, et exercées lors du démoulage du matériau sol-gel hybride.

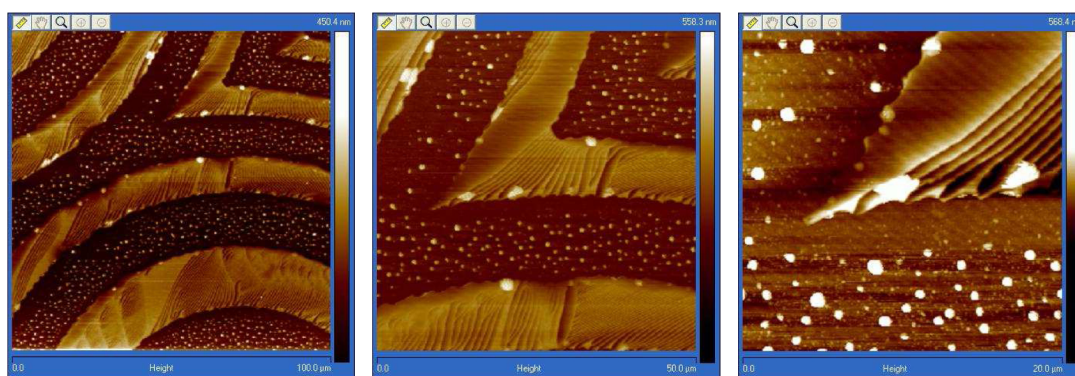


Figure 4.35 – Analyse d'une microlentille sur une surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (à gauche), de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (au milieu) et de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  (à droite)

Les images suivantes (Figures 4.36 et 4.37) d'EODs moulés en Ormocomp, montrent que l'étape du moulage est effectuée de façon très fidèle dans le matériau sol-gel hybride, sachant qu'ici le relief imagé correspond à la convolution du relief du composant par celui de la pointe effectuant l'analyse et que les profondeurs mises en jeu sont importantes puisqu'elles sont de l'ordre de 500 nm.

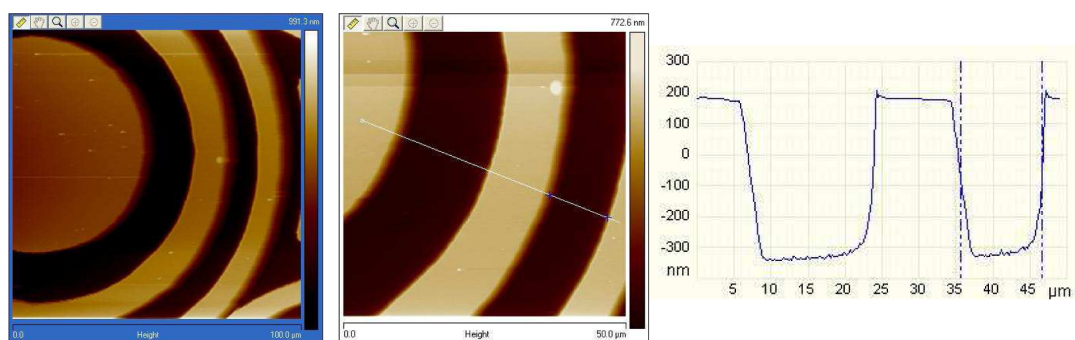


Figure 4.36 – Analyse d'une microlentille sur une surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (à gauche), de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (au milieu) et de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  (à droite)

Le procédé de fabrication du transfert d'un EOD en photorésine dans l'Ormocomp est désormais validé, les microstructures de l'élément copié étant similaires à celles initialement générées dans le moule. Il faut maintenant vérifier la fonctionnalité des EODs obtenus en Ormocomp.

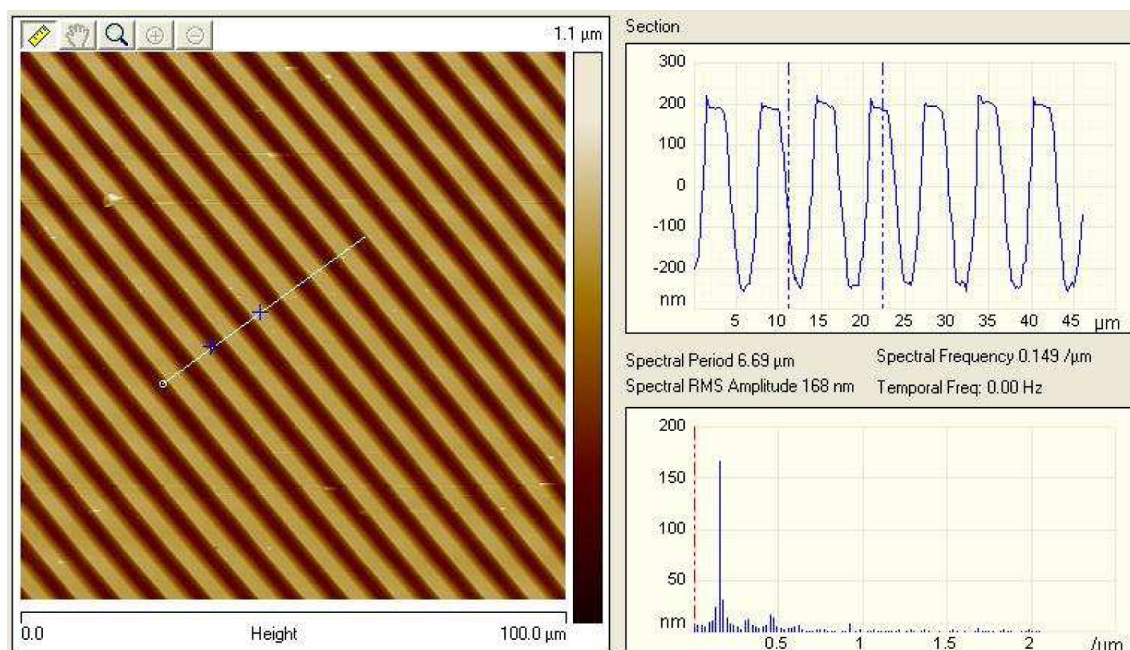


Figure 4.37 – Analyse du réseau de pas égal à  $6,7 \mu\text{m}$  et ayant une hauteur moyenne de  $460 \pm 30 \text{ nm}$  sur une surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (à gauche) avec les profils correspondants (à droite)

### III.2 Caractérisation fonctionnelle des EODs en photorésine et en Ormocomp

Le procédé de fabrication par moulage dans l'Ormocomp est donc validé du point de vue génération des microstructures. Cependant, l'EOD devant satisfaire l'application visée, le critère le plus important est l'obtention des propriétés optiques d'un point de vue fonctionnel. Il faut que l'EOD copié remplisse correctement sa fonction optique avec les bonnes caractéristiques (efficacité de diffraction, transparence...). Ainsi, le point suivant concerne la caractérisation fonctionnelle des EODs en Ormocomp, c'est-à-dire la mesure de leur efficacité d'un point de vue application optique. En effet, les EODs créés par Télécom Bretagne et HOLOTETRIX en photorésine doivent présenter des efficacités de diffraction à l'ordre 0 au moins inférieures à 4% pour entrer dans les spécifications de vente fixées. Plus l'efficacité à l'ordre 0 est faible, plus la qualité de l'EOD est bonne. En particulier, les EODs à moins de 1% d'efficacité de diffraction sont considérés comme de très bons éléments et peuvent être vendus à meilleur prix pour des applications bien spécifiques et critiques.

#### III.2.1 Mesure de l'efficacité de diffraction à l'ordre 0

Les EODs sont caractérisés par leur efficacité de diffraction aux ordres utiles (généralement les ordres supérieurs  $\pm 1, \pm 2 \dots$ ). Dans notre étude, c'est l'efficacité à l'ordre 0 qui est mesurée. En effet, une faible efficacité à l'ordre 0 montre en général une bonne efficacité aux ordres supérieurs. De plus, la mesure de l'ordre 0 permet de s'affranchir de la détection des rayons diffractés de forme étendue pouvant varier et rendant ainsi la mesure difficile. En considérant la puissance du faisceau non diffracté, la mesure minimise les erreurs et est

donc reproductible. Dans le cadre de notre projet, lorsque l'intensité à l'ordre 0 est trop élevée, elle est signe d'un défaut de fabrication. Ainsi, un EOD est considéré comme bon et optimisé lorsque l'objectif suivant est atteint pour l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 ( $\eta_0$ ) :

$$\eta_0(\%) = \frac{P_{0 \text{ non-diff}}}{P_{ref}} \leq 1\% \quad (4.1)$$

Ce paramètre est mesuré à la longueur d'onde de travail. Pour cela, nous choisissons de mesurer l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 telle que  $\eta_0$  soit le ratio de la puissance du faisceau non-diffracté ( $P_{0 \text{ non-diff}}$ ) par l'élément sur la puissance mesurée du faisceau de référence sans l'élément ( $P_{ref}$ ) à la longueur d'onde de travail (Figure 4.38). En effet, cette mesure permet d'être reproductible selon l'opérateur et de s'affranchir de l'angle de transmission des rayons diffractés. De plus, les réflexions de Fresnel et l'absorption du substrat sont directement prises en compte dans le résultat de la mesure.

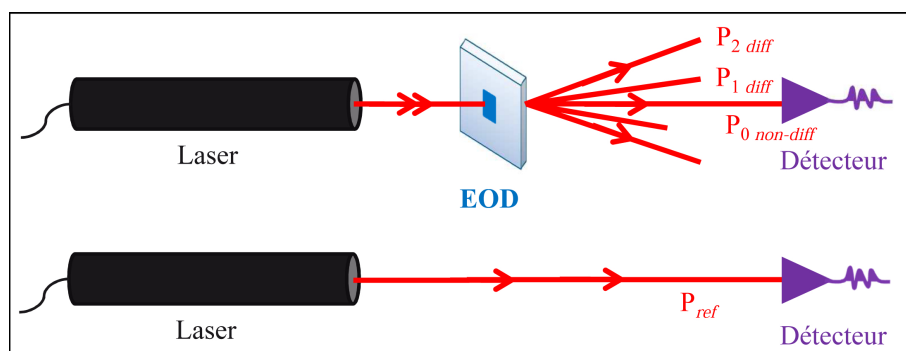


Figure 4.38 – Mesure de l'efficacité de diffraction à l'ordre  $m$  ( $\eta_m$ ) à la longueur d'onde de travail,  $P_{m \text{ diff}}$  étant la puissance diffractée d'ordre  $m$  et  $P_{ref}$  la puissance de lecture incidente

### III.2.2 Comment optimiser l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 d'un EOD binaire ?

Afin de minimiser l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 d'un EOD à deux niveaux de phase, il faut surtout respecter les deux conditions suivantes lors de la fabrication. Elles concernent la hauteur de la microstructure créée et l'aire des surfaces des différents niveaux de l'élément.

#### a. Conditions à respecter

• **Condition 1** : La hauteur du motif doit vérifier la formule mathématique suivante [38] :

$$h = \frac{\Delta\varphi}{2\pi} \times \frac{\lambda}{n - n_0} \quad (4.2)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de travail,  $n$  l'indice de réfraction du matériau et  $n_0$  celui du milieu environnant l'EOD,  $\Delta\varphi$  le déphasage désiré entre deux niveaux consécutifs (Figure 4.39).

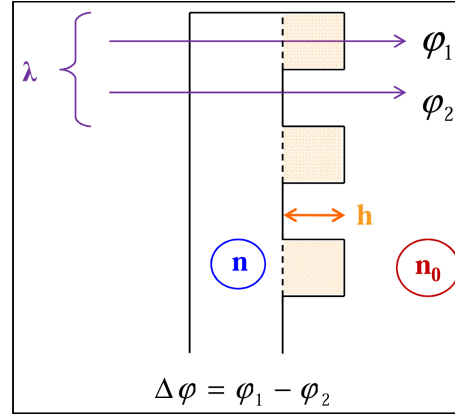


Figure 4.39 – Illustration des différents paramètres de la relation (4.2)

• **Condition 2** : les surfaces des différents niveaux constituant la microstructure considérée doivent habituellement être identiques (exception pour les EODs dont le rayon d'ordre 0 fait partie intégrante de la figure de diffraction). Par exemple, le ratio de la surface du niveau haut sur celle du niveau bas de la microstructure doit être égal à 1 pour un élément binaire à deux niveaux de phase. Le pourcentage doit donc être de 50% (haut niveau) - 50% (bas niveau) pour avoir un ordre 0 minimal.

b. Vérification des conditions

La **première condition** concernant la hauteur du motif devant être en accord avec la relation 4.2 peut être vérifiée par des mesures au microscope interférométrique. Comme montré précédemment, la hauteur du motif est fidèlement reproduite entre l'original en photorésine et sa copie enOrmocomp. Pour obtenir la hauteur de motif souhaitée dans l'Ormocomp, il faut donc fabriquer le moule en photorésine ayant la hauteur visée.

Concernant la **seconde condition** à respecter (ratio de 50-50 pour un EOD binaire à deux niveaux), il est difficile de la vérifier quantitativement. En effet, le microscope ne nous permet d'observer qu'une partie de l'EOD ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  par exemple) alors qu'il est éclairé par un faisceau de diamètre au moins supérieur à 1 mm lors de son utilisation. Lorsque la microstructure est à la bonne épaisseur, l'efficacité de diffraction de l'élément est mesurée à la longueur d'onde du laser afin d'en juger s'il est optimisé ou pas. Cependant, le laboratoire ne possède que quelques lasers émettant à des longueurs bien précises, une nouvelle méthode de caractérisation a été mise en place durant la thèse.

Cette méthode est basée sur des mesures effectuées au spectromètre "Ocean Optics HR4000" et permet de vérifier indirectement la seconde condition. En fait, la mesure au spectromètre permet également d'obtenir l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 :

$$T_{\%} = \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}} \quad (4.3)$$

où  $T_{\%}$  est le spectre en transmission mesuré pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ ,  $S_{\lambda}$  est le spectre de l'échantillon,  $D_{\lambda}$  le spectre du bruit, qui est mesuré sans échantillon ni lumière incidente et  $R_{\lambda}$  le spectre de la lumière incidente sans échantillon, dans notre cas, le spectre

de la lampe halogène. Cette mesure à l'avantage d'être très rapide, elle s'effectue en temps réel. De plus, cela permet de déterminer l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 à chaque longueur d'onde comprise dans la plage délimitée par le spectre d'émission de la lampe utilisée. Le principal avantage est de connaître l'efficacité de diffraction à des longueurs d'onde pour lesquelles le laser n'est pas disponible dans le laboratoire. Le minimum du spectre enregistré correspond à la longueur d'onde pour laquelle l'efficacité à l'ordre 0 de l'élément est optimisé (Figure 4.40). Cela nous permet donc de déterminer les conditions optimales d'utilisation de l'EOD.

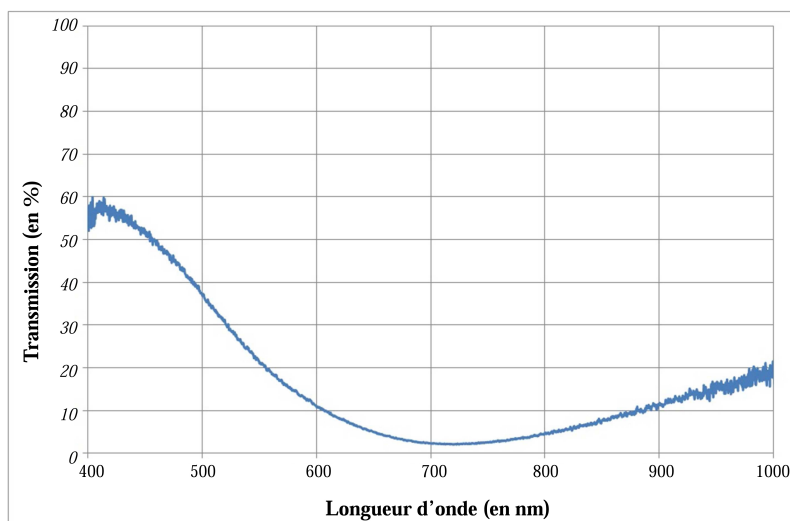


Figure 4.40 – Exemple de spectre obtenu en mesurant un EOD optimisé à la longueur d'onde  $\lambda = 720$  nm

c. Obtention des bonnes conditions

1. Pour obtenir la hauteur de photorésine souhaitée ( $h$ ), il faut ajuster la vitesse de la tournette lors du dépôt et choisir la photorésine de viscosité adéquate.
2. Pour créer des surfaces égales entre les niveaux hauts et bas du motif, il faut optimiser le temps d'exposition de la photorésine au phototraceur.

En pratique pour le premier point, sur une même plaque, on dépose une couche uniforme de photorésine à la tournette dont l'épaisseur finale est celle qui vérifie la relation 4.2. Sur cet échantillon, on inscrit au phototraceur, des motifs correspondant à différents temps d'insolation. Le développement et les post-traitements sont identiques pour tous les motifs de l'échantillon. C'est ce temps de pose qui génère donc une microstructure particulière : plus le temps est élevé, plus la photorésine est insolée et donc plus elle est gravée dans les trois directions (Figure 4.41).

Il faut alors trouver un compromis entre le motif à obtenir en photorésine et le temps d'insolation. De plus, les flancs gravés ne sont pas droits et présentent des bords arrondis, à prendre en compte dans l'optimisation de l'élément. En caractérisant chaque motif sur cette plaque test au spectromètre, il est possible de déterminer celui qui présente l'efficacité de diffraction à l'ordre 0 minimale pour la longueur d'onde désirée et par conséquent le temps d'insolation optimal de la photorésine au phototraceur (Figure 4.42).



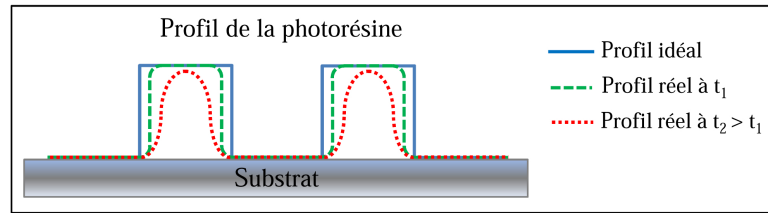


Figure 4.41 – Profils de la photorésine insolée à différents temps ( $t_1$  et  $t_2$ )

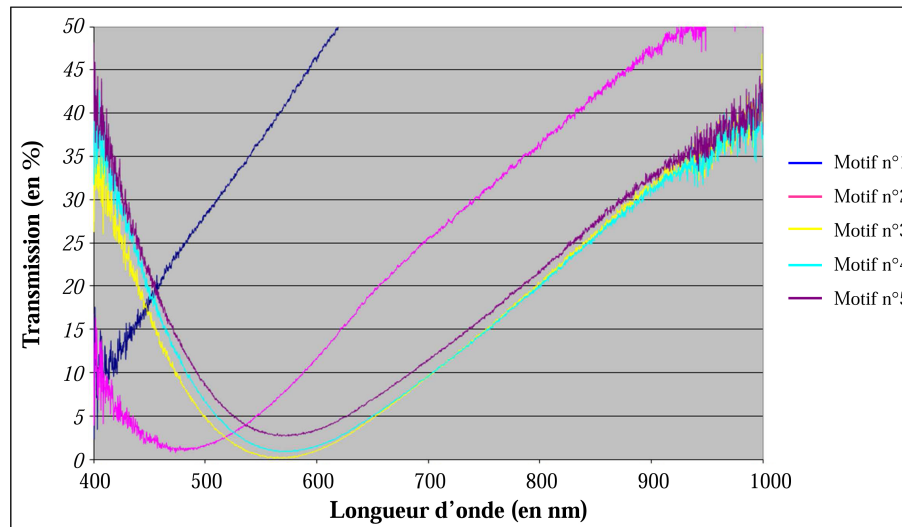


Figure 4.42 – Spectres en transmission des motifs en photorésine créés à différents temps d'insolation au spectromètre (temps d'insolation optimisé pour le motif n°3 optimisé à la longueur d'onde de 575 nm)

En plus des informations concernant la longueur d'onde pour laquelle l'élément est optimisé, les mesures au spectromètre nous renseignent sur la hauteur des motifs. En effet, si les minima des courbes sont très faibles et se trouvent à une longueur d'onde trop élevée par rapport à celle attendue, alors l'épaisseur des microstructures est trop grande (relation 4.2). Les mesures effectuées au spectromètre permettent donc de savoir si un élément est optimisé pour la longueur d'onde souhaitée ou d'identifier les paramètres de fabrication à modifier pour l'améliorer (hauteur de motif et temps d'insolation).

### III.2.3 Comment fabriquer un EOD en Ormocomp optimisé ?

L'idée est de fabriquer un EOD en Ormocomp optimisé à la longueur d'onde souhaitée. L'Ormocomp et la photorésine présentent des indices de réfraction différents (pour une longueur d'onde donnée), cela implique que l'EOD en photorésine servant au moulage doit être optimisée à une longueur d'onde différente. Il faut alors calibrer l'élément en photorésine pour optimiser la copie en Ormocomp. Selon la procédure décrite ci-dessus, il est possible d'identifier le motif en photorésine optimisé pour une certaine longueur d'onde qui génèrera un motif en Ormocomp adapté pour une autre longueur d'onde, suite au moulage. Ainsi, pour fabriquer un EOD binaire à deux niveaux efficace en Ormocomp, le déphasage  $\Delta\varphi$  correspondant doit être égal à  $\pi$ . De plus, sa hauteur  $h(\text{Ormocomp})$  doit vérifier la relation 4.2 à la longueur d'onde  $\lambda$ . Après moulage, la variation d'épaisseur créée

dans l'EOD en Ormocomp est similaire à celle de l'EOD en photorésine :  $h(\text{Ormocomp}) = h(\text{photorésine})$ . Les indices de réfraction des deux matériaux étant différents pour une longueur d'onde donnée [5, 27], le moule en photorésine et sa réplique ne sont donc pas optimisés pour la même longueur d'onde. Par exemple, pour un moule en photorésine optimisé pour 633 nm, la copie fabriquée en Ormocomp est optimisée pour 532 nm. L'EOD en photorésine doit initialement être calibré pour générer un EOD en Ormocomp optimisé à la longueur d'onde désirée. La caractérisation de ces deux EODs est reportée dans le Tableau 4.4 où les hauteurs de relief expérimentales ( $h_{exp}$ ) sont proches des valeurs théoriques ( $h_{th}$ ) calculées à partir de la relation (4.2) et des indices de réfraction ( $n_\lambda$ ), en fonction de la longueur d'onde d'utilisation.

Matériau	Photorésine	Ormocomp
$\eta_0(opt)$	<b>0,6% à 633 nm</b>	<b>0,4% à 532 nm</b>
$h_{exp}$	$h_{exp}(\text{Photorésine}) = 523 \pm 10 \text{ nm}$	$h_{exp}(\text{Ormocomp}) = 525 \pm 10 \text{ nm}$
$h_{th}$	$h_{th}(\text{Photorésine}) = 494 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$	$h_{th}(\text{Ormocomp}) = 512 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$
$n_\lambda$	$n_{633nm}(\text{Photorésine}) = 1,64$ [5]	$n_{532nm}(\text{Ormocomp}) = 1,52$ [27]

**Tableau 4.4 – Valeurs des efficacités de diffraction à l'ordre 0 optimales  $\eta_0(opt)$  pour les EODs en photorésine et en Ormocomp**

Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir une efficacité de diffraction optimisée ( $\leq 1\%$ ) du même ordre de grandeur pour un EOD en Ormocomp et en photorésine, d'après le protocole de fabrication établi pour la longueur d'onde d'utilisation souhaitée. Le procédé de moulage de la photorésine dans l'Ormocomp permet de faire un transfert de microstructure et de fonctionnalité. La partie suivante concerne la comparaison des propriétés des deux matériaux mis en jeu, afin de mettre en évidence les performances de l'Ormocomp, justifiant ainsi notre choix répondant à la problématique posée.

### III.3 Caractérisation des propriétés des matériaux mis en œuvre

#### III.3.1 Comparaison des propriétés optiques

##### a. La transparence

Caractériser la transparence du matériau utilisé est important pour deux raisons :

1. pour limiter au maximum les pertes de puissance lorsque la lumière traverse l'EOD et donc augmenter son efficacité énergétique ;
2. pour que l'absorption du matériau soit minimale, afin que le composant correspondant n'emmagasine pas d'énergie sous éclairage et puisse supporter les flux laser puissants.

L'objectif est donc d'avoir un matériau le plus transparent possible pour conférer aux EODs des propriétés plus performantes.

L'analyse de la transparence repose sur l'enregistrement des spectres en transmission de 300 à 1700 nm, avec le spectromètre UV-visible-proche IR "Perkin Elmer Lambda 900" (Figure 4.43). Le substrat servant de référence et utilisé pour les échantillons en photorésine et en Ormocomp est un verre borosilicate d'épaisseur 1,1 mm. Les mesures ont été prises sur des zones sans motif et les échantillons ont suivi les procédés décrits précédemment.

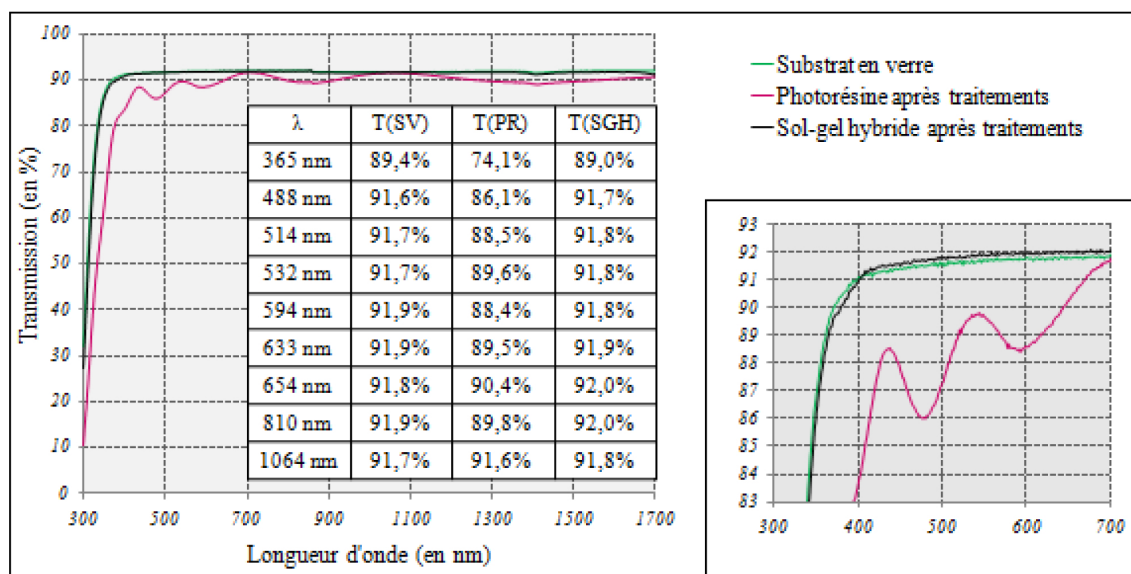


Figure 4.43 – Spectres en transmission de la photorésine (épaisseur = 460 nm) sur substrat en verre, de l'Ormocomp (épaisseur  $\approx 10 \mu\text{m}$ ) sur substrat en verre et d'un substrat en verre (épaisseur = 1,52 mm)

Grâce à ses propriétés proches du verre, le spectre en transmission de l'échantillon avec l'Ormocomp se superpose pratiquement avec celui du substrat en verre (en moyenne, la différence entre les deux spectres est de  $0,14\% \pm 0,01\%$  entre 400 et 1700 nm). Une divergence non négligeable est néanmoins observée dans la zone d'absorption de l'Ormocomp située dans l'UV (différence moyenne =  $1,70\% \pm 2,81\%$  entre 300 et 400 nm). La transparence de l'échantillon en Ormocomp comprise entre 90,9% et 92,1%, ainsi que celle du substrat en verre sont plus élevées que celle de l'élément en photorésine, inférieure à 91,8% (et fréquemment inférieure à 90%) pour les longueurs d'onde entre 400 et 1700 nm.

S'il y a absorption résiduelle de lumière par un matériau et que l'élément correspondant est irradié par un faisceau, il risque d'emmagasiner de l'énergie au cours du temps, ce qui favorise un échauffement local. En particulier, lorsque l'EOD est utilisé avec des lasers de forte puissance correspondant à des applications telles que le soudage au laser, usinage et gravure, il stocke de l'énergie et sa température augmente localement. Cela peut conduire à un endommagement par fusion, voire une destruction (cf. "Tenue aux flux lasers" partie IV.3.3). Par conséquent, la photorésine présentant une absorption résiduelle plus élevée que celle de l'Ormocomp donne plus facilement lieu à une partielle destruction ou modification du composant.

Ainsi, l'absorption plus faible de l'Ormocomp constitue un point positif pour la tenue au flux laser. D'autre part, l'EOD en Ormocomp étant plus transparent, cela permet d'augmenter son rendement de diffraction et d'obtenir des puissances aux ordres de diffraction utiles plus élevées.



## b. L'indice de réfraction

Afin d'optimiser les EODs, la relation 4.2 énoncée précédemment doit être vérifiée. Pour le calcul, il est nécessaire de connaître précisément l'indice de réfraction du matériau mis en jeu aux longueurs d'onde considérées. Les mesures ont été réalisées pour la photorésine et l'Ormocomp au cours de la thèse à l'aide de l'ellipsomètre disponible au laboratoire LIMATB, à Lorient (décrit au Chapitre 2, partie II.4).

### • Indice de réfraction de la photorésine

La zone d'illumination a été prise sur des endroits non-microstructurés de photorésine ayant suivi le protocole décrit précédemment. Les mesures de l'indice de réfraction de la photorésine ont été réalisées sur différents substrats (verre et silicium), à différents angles d'illumination et épaisseurs, selon le type (S1805 et S1813), ce qui a permis d'accéder aux résultats reportés sur la Figure 4.44.

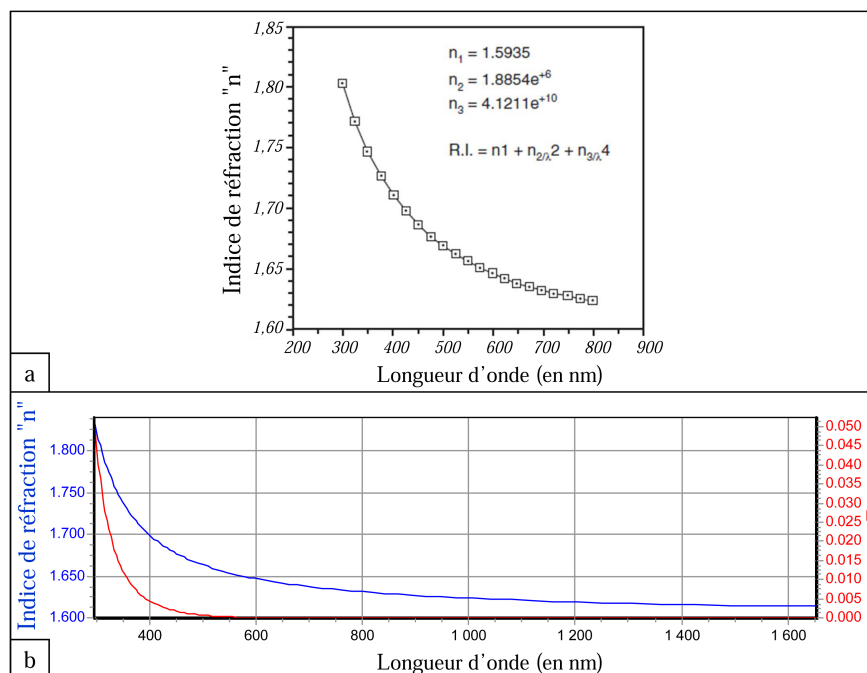


Figure 4.44 – Courbes de l'indice de réfraction de la photorésine : (a) donnée par le fabricant et (b) déterminée par ellipsométrie et pour différentes épaisseurs de matériau (avec “n” l'indice de réfraction et “k” un autre paramètre obtenu par ellipsométrie mais non exploité ici)

La courbe d'indice de réfraction de la photorésine déterminée par ellipsométrie correspond bien à celle donnée par le fabricant du matériau. Les valeurs mesurées de l'indice de réfraction sont données à 0,01 près. À noter que les photorésines de la gamme MICRO-POSIT™ S1800™ ont la même composition de base, seule diffère la quantité de solvant de dilution, servant à modifier la viscosité du matériau. Ce paramètre n'influant pas sur l'indice de réfraction du matériau, la courbe mesurée sur la photorésine S1805 correspond aussi à celle de la S1813.

Pour conclure, on peut relever qu'à la longueur d'onde de 633 nm, l'indice de réfraction de la photorésine est de 1,64 alors qu'il est de 1,66 à 532 nm. Ces valeurs sont bien en accord avec celles théoriques utilisées dans le Tableau 4.4 des performances atteintes lors de l'étude fonctionnelle des EODs fabriqués.

- Indice de réfraction de l'Ormocomp

Pour les échantillons en Ormocomp sur substrat de verre, quelques désavantages pour la mesure en ellipsométrie se présentent. En effet, la différence d'indice de réfraction entre le verre et l'Ormocomp est faible. Cela ne facilite pas la mesure qui doit être effectuée de façon très précise. De plus, les réflexions multiples apparaissant entre le substrat en verre et l'Ormocomp ne peuvent plus être négligées : elles doivent être modélisées, ce qui complique l'approche. C'est pour ces raisons que l'étude s'est tournée vers le dépôt d'Ormocomp sur substrat en silicium.

Le silicium présente l'avantage d'être un matériau dont les propriétés physiques sont bien connues, ce qui permet d'accéder à une fidèle modélisation, même si les phénomènes mis en jeu aux diverses interfaces :

- entre le silicium et l'air,
- entre le silicium et la couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) se formant à la surface du silicium initialement en contact avec l'air avant le dépôt,
- et entre l'oxyde de silicium et l'Ormocomp,

doivent ici être pris en compte.

L'autre problème ayant dû être résolu pour l'Ormocomp est celui de l'épaisseur résiduelle obtenue après moulage ne se trouvant pas dans la plage habituelle d'utilisation de la technique choisie. Pour les déterminations effectuées par ellipsométrie, les épaisseurs souhaitées sont celles qui sont faibles (au plus, quelques centaines de nanomètres) ou très élevées (de l'ordre du millimètre). Par conséquent, une méthode de dépôt différente de l'Ormocomp sur le silicium a été envisagée. Il s'agit du dépôt par spin-coating de l'Ormocomp dilué avec le diluant conseillé et adapté ma-T 1050 (en proportion 1+3 respectivement), ce qui conduit à l'obtention d'une couche de l'ordre de 500 nm. Les étapes du protocole sont celles données par le fabricant :

- spin-coating : vitesse de 3000 tr/min pendant 30 s avec une accélération de 1500 tr/min ;
- pré-cuisson : 2 min à 80°C ;
- insolation aux UV : 5 min à 1 W/cm<sup>2</sup> ;
- et post-cuisson : 3 h à 150°C.

Ce protocole ne change en rien les propriétés de l'Ormocomp qui restent les mêmes que celles obtenues dans les conditions du procédé de moulage. L'analyse effectuée par ellipsométrie correspond à des mesures réalisées sous différents angles d'illumination et pour différentes épaisseurs d'Ormocomp. La courbe d'indice de réfraction de l'Ormocomp, reportée sur la Figure 4.45, est bien en accord avec celle donnée par le fabricant du matériau.

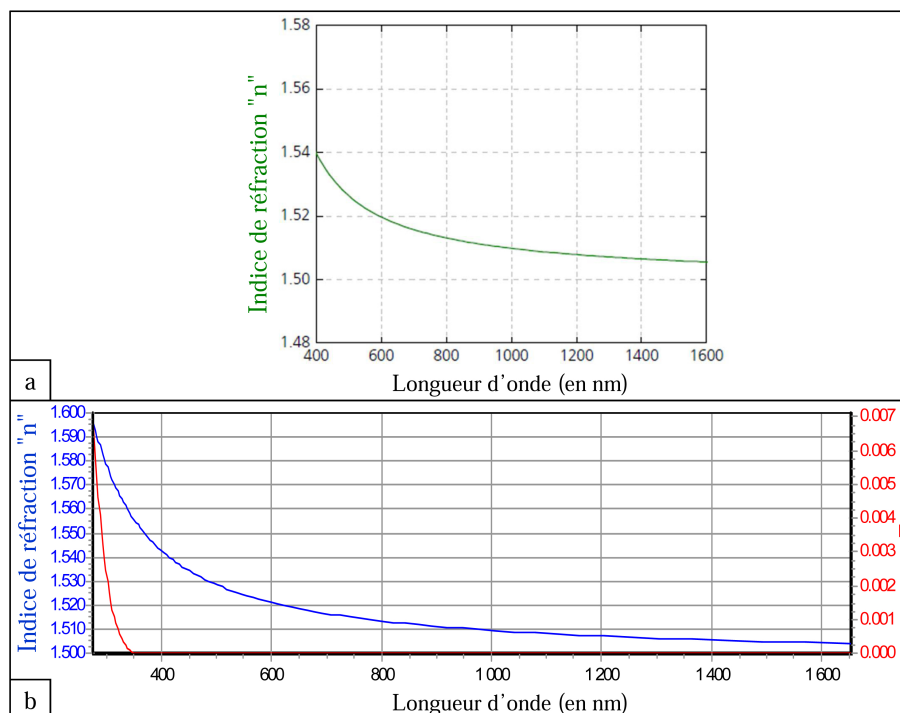


Figure 4.45 – Courbes d'indice de réfraction de l'Ormocomp : (a) donnée par le fabricant et (b) mesurée par ellipsométrie avec une épaisseur de matériau de 501 nm (avec "n" l'indice de réfraction et "k" un autre paramètre obtenu par ellipsométrie mais non exploité ici)

### III.3.2 Comparaison des propriétés physico-chimiques

Les données relatives aux propriétés physico-chimiques de la photorésine et de l'Ormocomp sont regroupées dans le Tableau 4.5 :

Matériau	Photorésine	Ormocomp
Stabilité thermique	145°C [5]	275°C [28]
Rigidité (Module d'Young E)	$\leq 100$ MPa	925 MPa [24]
Tenue aux solvants	Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétone et l'isopropanol	Insoluble dans l'eau, dans l'acétone et l'isopropanol

Tableau 4.5 – Récapitulatif des propriétés physico-chimiques de la photorésine et de l'Ormocomp

En plus de sa transparence élevée, l'Ormocomp offre de bien meilleures propriétés mécaniques, thermiques et chimiques comparées à la photorésine. En effet, pour les applications en tant qu'EODs, l'Ormocomp présente de meilleures propriétés que la photorésine, grâce à ses propriétés de matériau hybride qui lui confèrent une meilleure résistance au milieu environnant et pendant leur utilisation en tant qu'EOD.

### a. Stabilité thermique

Les éléments en Ormocomp sont plus stables que ceux en photorésine d'un point de vue thermique puisqu'ils peuvent supporter des températures allant jusqu'à 270°C [27], sans être détériorés, tandis que la photorésine est stable jusqu'à 145°C [5]. Cela représente un grand avantage pour l'Ormocomp, quant à sa tenue au flux laser puissant et pour des applications qui mettent en jeu des températures élevées. Un autre avantage est la possibilité de faire une stérilisation du matériau à haute température, par exemple, en vue d'une utilisation médicale en contact avec un corps vivant par autoclavage (100°C - 180°C).

Les températures limites pouvant être supportées par les matériaux ont été mesurées par ellipsométrie suivant le principe décrit dans l'article à la référence suivante [39] et au Chapitre 2 (partie II.4). L'expérience consiste à mettre l'échantillon dans une enceinte fermée et contrôlée thermiquement. La température est commandée par l'utilisateur qui impose la consigne souhaitée (température à atteindre et rampe de vitesse). Les angles ellipsométriques " $\Delta$ " et " $\Psi$ " sont directement mesurés par l'appareil en fonction de l'énergie de la lumière envoyée, correspondant à la longueur d'onde des photons incidents. Pour une même énergie choisie arbitrairement de 1,63 eV, le paramètre " $\Delta$ ", représentant un des angles ellipsométriques, a été relevé et tracé en fonction de la température soumise à la photorésine (Figure 4.46).

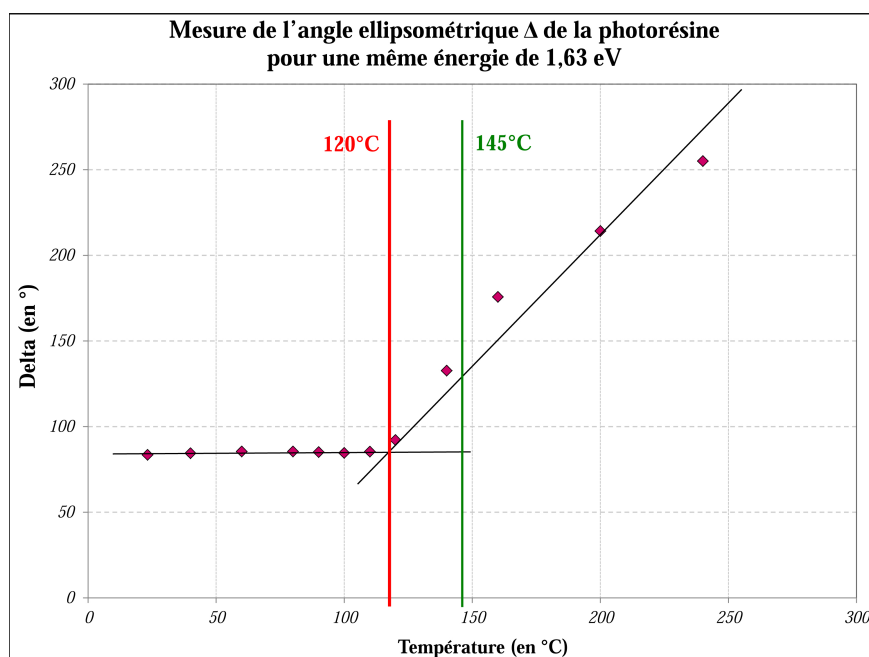


Figure 4.46 – Essais en température de la photorésine par mesures ellipsométriques

Sur la Figure 4.46, le croisement entre les deux droites de chaque régime linéaire se trouve à la température de 120°C, qui est inférieure à celle donnée par le fabricant de 145°C [40]. En effet, la température de transition donnée par le fabricant correspondrait au point de non-retour et celle mesurée à la température pour laquelle le matériau commencerait à se dégrader.

La même manipulation est ensuite réalisée pour une énergie identique de 1,35 eV avec l'Ormocomp (Figure 4.47). La température de transition mesurée pour l'Ormocomp est de 300°C correspondant au changement entre les deux régimes linéaires du comportement du matériau, ce qui est en accord avec celle donnée par le fabricant de 270°C, température d'utilisation maximale préconisée [27].

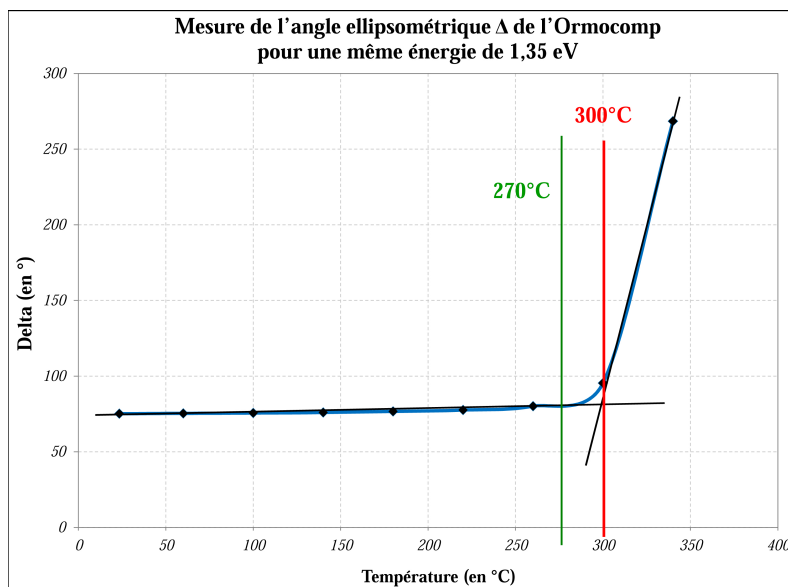


Figure 4.47 – Essais en température de l'Ormocomp par mesures ellipsométriques

#### b. Rigidité/Elasticité

L'Ormocomp présente un module d'Young (925 MPa [24]) supérieur à celui de la photorésine estimé inférieur ou égal à 100 MPa. Cela se traduit par une rigidité supérieure de l'Ormocomp par rapport à la photorésine. Les avantages sont la résistance mécanique en termes de durabilité et de vieillissement au cours du temps, mais également du point de vue de la tenue aux éventuelles rayures causées lors de l'utilisation des EODs dans un milieu agressif. L'Ormocomp s'abîme plus difficilement que la photorésine. C'est aussi pourquoi, par la suite, l'EOD en Ormocomp peut être utilisé en tant que moule afin de reproduire des petites séries d'éléments à partir d'un seul moule (Chapitre 5, partie I.5.1).

#### c. Résistance chimique

La tenue aux solvants usuels, tels que l'isopropanol ou l'acétone, de l'Ormocomp permet aux EODs d'être plus facilement nettoyés. Cela élargit leur champ d'utilisation, en particulier en milieux industriels, et par conséquent leur champ d'applications. De plus, l'Ormocomp est hydrophobe (il n'absorbe pas l'eau). Sa forme physique n'est donc pas modifiée en milieu humide, contrairement à la photorésine qui gonfle avec l'eau. En effet, lorsque l'on nettoie la photorésine avec précaution avec de l'eau, sa structure et son épaisseur sont modifiées, ce qui influe sur l'efficacité de diffraction initiale du composant optique.

### III.3.3 La tenue aux flux laser

Compte tenu de la diversité des applications qui sont envisageables pour les EODs, il est important pour les utilisateurs de connaître les limites de résistance des EODs pour chacun de ces matériaux en fonction des contraintes imposées. Un des principaux critères est la tenue au flux laser des composants. En effet, les EODs peuvent être soumis à de fortes puissances incidentes, notamment pour des applications dans l'usinage et le soudage. Ainsi, l'objectif des prochains tests décrits est d'évaluer la tenue aux flux laser de nos EODs. Pour cela, des essais avec un laser argon puissant ont été effectués au cours d'un projet d'élèves de "Master of Sciences" de Télécom Bretagne, que j'ai co-encadré.

#### a. Le montage expérimental

Au cours de cette étude, un montage de mesure a été mis en place au Département Optique de Télécom Bretagne. Il est composé (Figure 4.48) :

- d'un laser argon émettant en continu à 514 nm et délivrant une puissance pouvant atteindre 2 W ;
- d'un obturateur à la sortie du laser dont l'ouverture et la fermeture sont contrôlables à distance, manuellement ou automatiquement, grâce au programme LabVIEW ;
- de deux miroirs servant à diriger le faisceau laser sur la partie du montage utile ;
- d'un télescope type Képlérien, permettant de focaliser le faisceau laser sur une plus petite surface et ainsi d'augmenter la densité de puissance incidente reçue par l'échantillon ;
- de l'EOD à tester ;
- de deux miroirs de renvoi des rayons diffractés par l'EOD vers le photodétecteur ;
- d'une lentille servant à focaliser la figure de diffraction pour mesurer le faisceau à l'ordre de diffraction souhaité ;
- d'un diaphragme pour ne sélectionner que le faisceau de l'ordre de diffraction à mesurer ;
- d'un photodétecteur relié au puissance-mètre NEWPORT 1935-c, ce dernier étant connecté à un ordinateur équipé du logiciel LabVIEW.

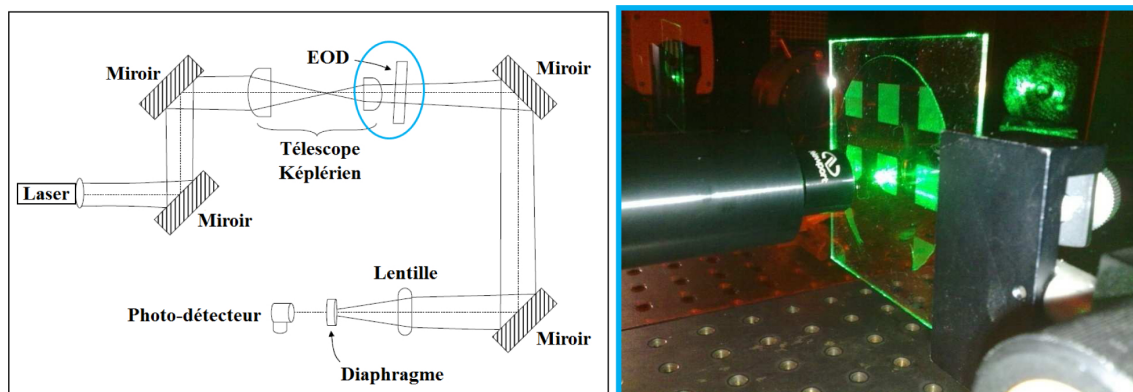


Figure 4.48 – Schéma (gauche) et photo (droite) du montage d'illumination d'un EOD en Ormocomp avec le laser argon

b. La modification de l'efficacité de diffraction

Dans ce montage, les échantillons sont illuminés par le laser à des densités de puissance de quelques kW/cm<sup>2</sup>. Un programme élaboré sur LabVIEW permet de suivre en temps réel l'évolution de la puissance diffractée par l'EOD. L'efficacité de diffraction à l'ordre souhaité peut en être déduit par le rapport :  $\eta_m = P_m/P_{tot}$  avec  $P_{tot}$  la puissance laser totale mesurée sans échantillon et  $P_m$  la puissance du rayon diffracté à l'ordre m. Les courbes d'efficacité de diffraction mesurées à l'ordre 0 permettent de suivre en temps réel la dégradation de l'EOD, c'est-à-dire la modification ou la destruction du matériau constituant l'échantillon.

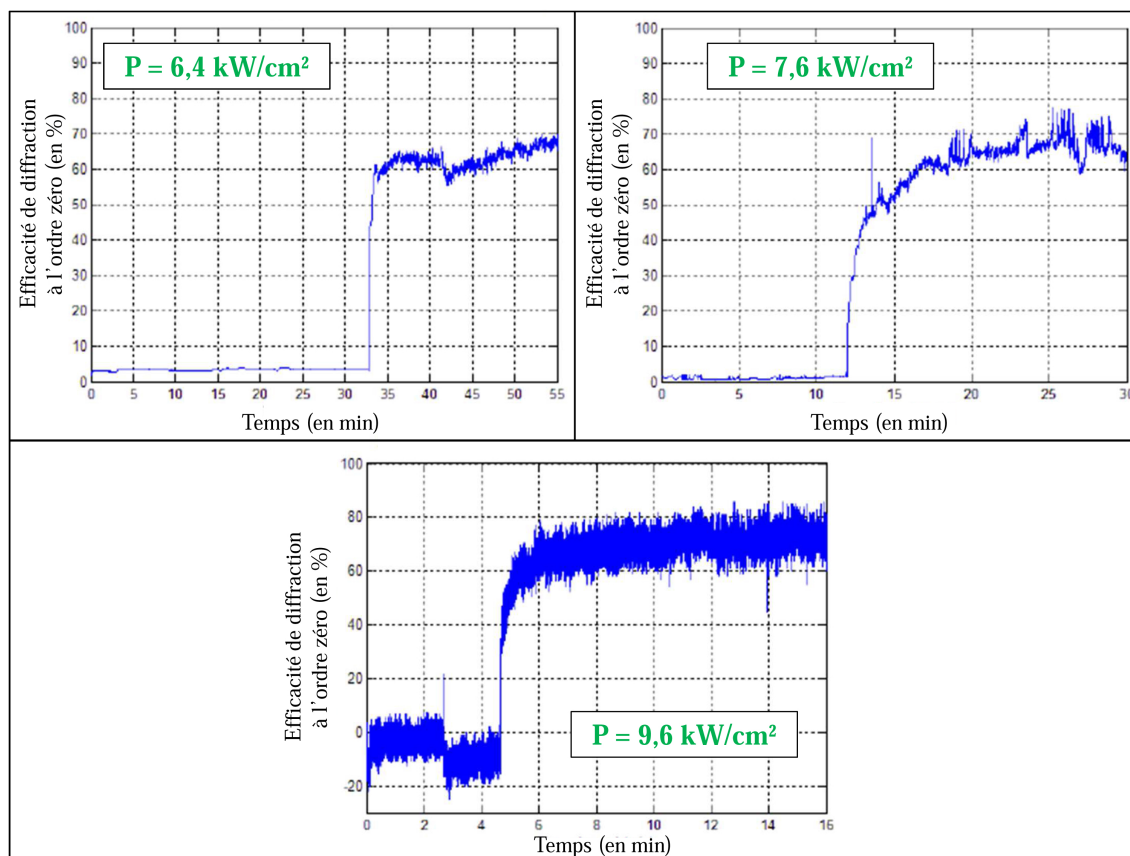


Figure 4.49 – Influence de la densité de puissance du laser sur la durée de tenue au flux d'un EOD en photorésine

Les EODs fabriqués sont optimisés pour la longueur d'onde de 514 nm, présentant une efficacité de diffraction à l'ordre 0 comprise entre 0 et 4%. Pour une puissance de laser inférieure à 2 kW/cm<sup>2</sup>, il n'y a pas de modification notable sur l'EOD en photorésine. L'endommagement par le flux laser est visible par le décollement abrupt de la courbe, correspondant à une destruction quasi-instantanée du matériau au bout d'un certain temps. Pour des puissances entre 2 et 4 kW/cm<sup>2</sup>, le décollement de la courbe ne se fait qu'après 3 h d'illumination et après 1 h pour des puissances entre 4 et 5 kW/cm<sup>2</sup>. La Figure 4.49 montre également que, plus la densité de puissance incidente reçue par l'échantillon est élevée, plus l'EOD se détruit rapidement : 33 min à 6,4 kW/cm<sup>2</sup>, 12 min à 7,6 kW/cm<sup>2</sup> et 4,3 min à 9,6 kW/cm<sup>2</sup>.



### c. La modification de la figure de diffraction

Les EODs fabriqués en photorésine et enOrmocomp correspondent à une figure de diffraction constituée de cinq points lumineux principaux (Figure 4.50-gauche). La détérioration du matériau induite par une densité de puissance du faisceau laser trop importante se traduit par une modification de la figure de diffraction (Figure 4.50-droite).

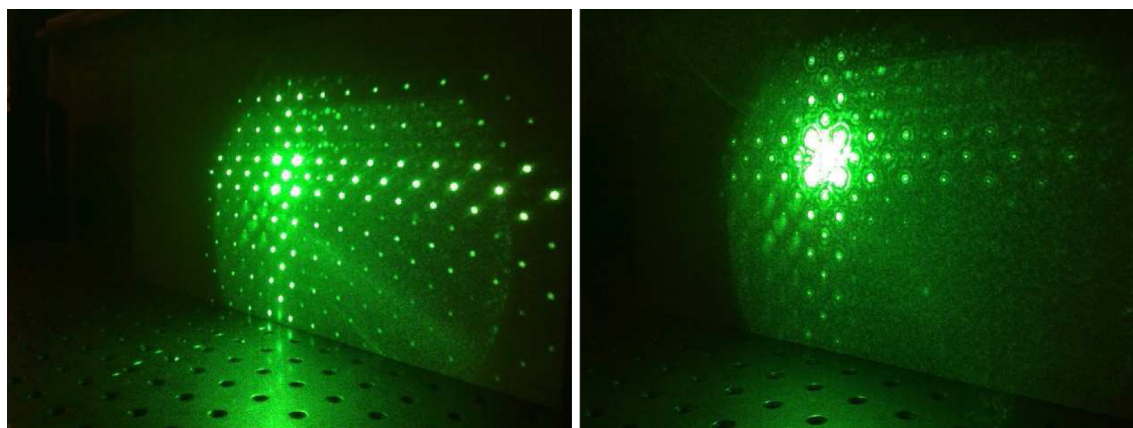


Figure 4.50 – Figure de diffraction obtenue avant destruction de l'EOD (gauche) et après (droite)

### d. La modification macroscopique des échantillons en Ormocomp

Pour cette analyse, les échantillons contiennent quatre motifs identiques (Figure 4.51-gauche), ce qui permet d'effectuer différentes mesures sur un même échantillon, chaque élément ayant suivi exactement le même protocole de fabrication.



Figure 4.51 – Photos d'un échantillon en Ormocomp avant illumination au laser (gauche) et après exposition à  $7,6 \text{ kW/cm}^2$  (droite)

L'échantillon sur la Figure 4.51-droite met en évidence des traces de brûlures dans la couche d'Ormocomp dues au faisceau laser lorsque la densité de puissance reçue est égale ou supérieure à celle maximale supportée ( $\approx 5 \text{ kW/cm}^2$ ). Les traces brûlées observables

sous forme de traits ont été obtenues par déplacement latéral de l'échantillon dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau. Cet endommagement se produit de manière immédiate à l'échelle de la seconde dès l'illumination de l'EOD (une caractérisation de cet ordre suffit pour nos types d'applications), à une certaine distance du télescope Képlérien. Cela est probablement dû au déplacement de l'échantillon par rapport au plan de focalisation, zone correspondant à la densité de puissance maximale dans le faisceau laser. De plus, la présence d'une poussière sur le matériau, qui pourrait absorber localement la chaleur et la transmettrait à l'EOD, doit aussi être pris en compte. Lorsque la destruction n'a pas lieu dans la seconde suivant l'illumination laser, l'EOD peut rester sous exposition pendant plusieurs heures (au moins 4 h).

Sachant qu'une polymérisation incomplète de l'Ormocomp pourrait modifier sa sensibilité et réduire sa tenue à un flux laser puissant, des échantillons ayant reçus différentes doses d'exposition aux UV (durée de 3, 4 ou 5 min) ont été comparés. Comme les films d'Ormocomp correspondants ont conduit aux mêmes résultats, la durée de l'insolation n'a par conséquent pas d'influence dans ces conditions sur la densité de puissance. Une polymérisation complète de l'Ormocomp est atteinte dès 3 minutes d'exposition. Il en est donc de même pour 5 min, durée d'insolation retenue pour notre étude.

#### e. La modification des microstructures

Les motifs fabriqués en Ormocomp par moulage (carrés de  $15\ \mu\text{m}$  placés en quinconce) sont des damiers de phase à l'échelle microscopique (Figure 4.52-gauche). Après brûlure de l'échantillon en Ormocomp par le flux laser, les motifs ont été observés au microscope interférométrique (Figure 4.52-droite). La détérioration est totale et les carrés du damier ne sont plus observables. La zone centrale endommagée correspond au trait noir mis en évidence à l'échelle macroscopique, juste après destruction de l'élément.

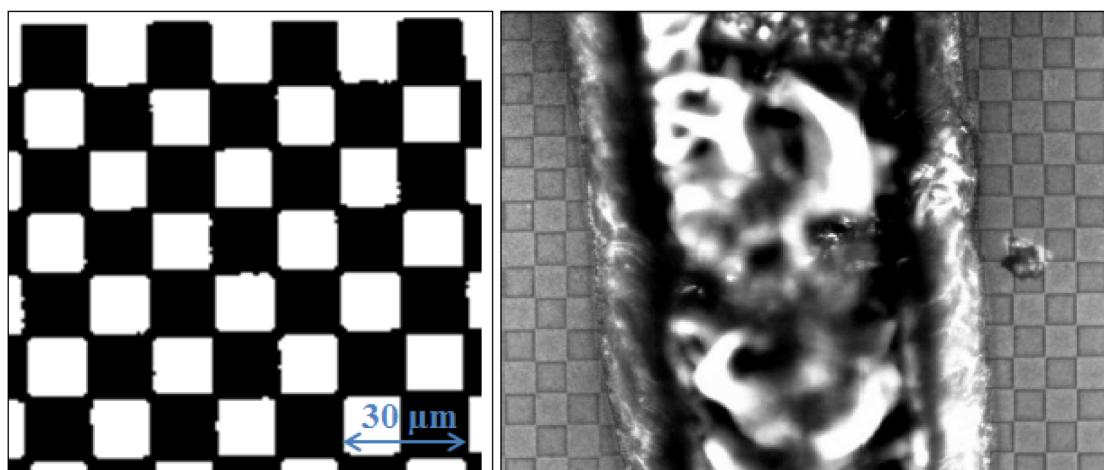


Figure 4.52 – Topographie de la microstructure d'un EOD en Ormocomp d'épaisseur  $\approx 10\ \mu\text{m}$ , zone non détruite (gauche) et observation de la zone détruite par l'illumination au laser (droite), au microscope interférométrique

En revanche, dans le cas de la photorésine, la destruction d'un EOD n'est pas directement observable à l'œil nu après exposition au laser. Ce sont les mesures effectuées sur la puissance du faisceau d'ordre 0 transmis par l'EOD lors de l'illumination et l'altération

de la figure de diffraction qui mettent en évidence la destruction de l'élément. Si le cas est positif, l'analyse par microscopie vient alors valider la destruction au niveau de la photorésine. La Figure 4.53 représente un trou créé par le faisceau laser lors de l'exposition de l'EOD.

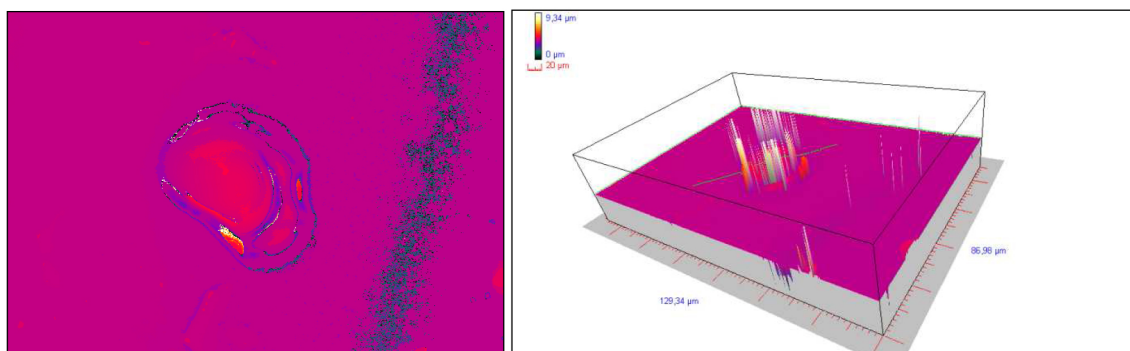


Figure 4.53 – Trou créé dans la photorésine par le faisceau laser

#### f. Interprétation des modifications obtenues

Lorsque le flux laser incident sur les EODs atteint la valeur seuil que le matériau est capable de supporter, des modifications s'ensuivent selon le matériau utilisé pour l'EOD.

- Pour l'**Ormocomp**, l'endommagement ressemble à une calcination du matériau aux endroits où passe le faisceau laser. Cela est probablement dû à une modification chimique du matériau correspondant à une destruction complète du squelette des chaînes polymères avec apparition de carbone.

- Pour la **photorésine**, le phénomène de destruction semble différent, ce qui s'explique vraisemblablement par l'absence du réseau minéral créé par les atomes de silicium. Le matériau disparaît à l'emplacement du faisceau laser. La photorésine peut tout d'abord fondre, puis subir des modifications chimiques conduisant à des molécules plus petites et capables de s'évaporer, ou être sublimée lorsque la densité de puissance est vraiment très élevée.

Dans les deux cas, les modifications semblent provenir d'un processus thermique lié à un emmagasinement de chaleur induit par la forte densité de puissance reçue par le composant, ce qui entraîne en fin de compte une élévation de la température, localement. Cela se traduit par une destruction rapide, observable par le décollement abrupt de la courbe d'efficacité de diffraction à l'ordre 0. Pour remédier à ce problème thermique, les solutions envisageables seraient de refroidir l'EOD en air forcé ou d'utiliser un substrat à forte conductivité thermique tel que le saphir.

#### g. Les densités de puissance seuil

Les densités de puissance supportées par les deux matériaux ici considérés sont récapitulées dans le Tableau 4.6. En particulier, à partir d'une puissance laser supérieure à  $7 \text{ kW/cm}^2$ , la photorésine s'évapore ou se sublime en moins de 10 min tandis que l'Ormocomp brûle rapidement à partir de  $5 \text{ kW/cm}^2$ .

Densité de puissance appliquée	Dégradation de l'EOD	
	Photorésine	Ormocomp
$< 2 \text{ kW/cm}^2$	Pas de modification	Pas de modification
Entre 2 et 3 $\text{kW/cm}^2$	Tenue 3 heures	Pas de modification
Entre 3 et 4 $\text{kW/cm}^2$	Tenue 3 h	Tenue 3 h
Entre 4 et 5 $\text{kW/cm}^2$	Tenue 1 h	Tenue 1 h
Entre 5 et 6 $\text{kW/cm}^2$	Tenue 30 min	Brûle et s'endommage rapidement
$> 7 \text{ kW/cm}^2$	Tenue 5-10 min	

**Tableau 4.6 – Récapitulatif des résultats pour la tenue au flux laser de la photorésine et de l'Ormocomp**

#### h. Conclusions et perspectives

Les seuils atteints par les EODs avant leur destruction sont élevés. Ces éléments sont donc performants et utilisables dans de nombreuses applications industrielles. Les résultats ont permis de quantifier ces seuils, notamment en vue de leur commercialisation. Il est possible d'élever ces seuils en gravant la microstructure de l'EOD dans des substrats résistant mieux à ces conditions d'utilisation (verre, silice...). Cependant, cette voie d'évolution a été écartée de notre étude car elle correspondrait à une fabrication trop onéreuse pour une production de prototypes et de petites séries.

L'interprétation de cette destruction des EODs pourrait être complétée par des études menées à d'autres longueurs d'onde ou dans d'autres conditions d'exposition. De plus, elle peut aussi être poursuivie par l'utilisation de laser à impulsions ultracourtes correspondant à une puissance de crête très élevées, mais à une durée d'impulsion très faible (inférieure à la picoseconde). Cependant, lors des tests de polymérisation par absorption à deux photons (P2P) effectués durant une thèse menée à Télécom Bretagne [14] avec un laser de ce type, ni l'Ormocomp, ni la photorésine n'ont été endommagés. Cela renforce l'hypothèse de l'origine thermique de la destruction des matériaux précédemment analysée.

## Conclusion

Pour surmonter la barrière d'entrée technologique de la production rentable d'EODs pour le prototypage et les petites séries, la fabrication d'EODs en photorésine s'effectue par écriture directe grâce au phototraceur disponible au Département Optique de Télécom Bretagne. Ce procédé est maîtrisé par le Département Optique et l'entreprise HOLOTETRIX qui les commercialise. Cependant, la photorésine est un matériau ne répondant pas à de nouveaux besoins industriels en termes de transparence, de dureté, de stabilité thermique et de résistance chimique. Pour cela, un matériau sol-gel hybride a été mis en œuvre : l'Ormocomp de la famille des ORMOCER®s. Il présente une extrémité organique permettant une microstructuration par voie photochimique et une extrémité inorganique apportant au matériau des propriétés proches de celles du verre. Les performances de l'Ormocomp ont été mises en évidence dans cette étude à travers différentes caractérisations des propriétés des deux matériaux mis en jeu. En effet, l'Ormocomp possède une meilleure transparence que la photorésine, de meilleures résistances thermique, mécanique et chimique (tenue aux solvants tels que l'acétone et l'isopropanol). Ces avantages permettent à l'Ormocomp d'être nettoyable et de résister à des flux laser puissants. Ainsi, la réalisation d'EODs en Ormocomp ouvre aux éléments fabriqués à Télécom Bretagne, de nouveaux champs d'applications industrielles, sachant qu'ils peuvent plus facilement être utilisés dans des milieux hostiles.

Comme ce matériau n'absorbe pas à 436 nm, longueur d'onde émise par le phototraceur du laboratoire, il a fallu mettre en place un nouveau protocole de fabrication. Les ORMOCER®s étant de bons candidats à la nano-impression assistée par UV, c'est pourquoi le procédé de fabrication établi repose sur le transfert de la microstructure d'un EOD en photorésine vers l'Ormocomp, de façon directe, sans masque métallique long et cher à produire. Grâce au micro-écran reconfigurable du phototraceur, il est possible de réaliser des motifs selon la figure de diffraction désirée dans la photorésine. Ce motif est ensuite fidèlement transféré dans l'Ormocomp (avec une précision inférieure à 10 nm). Cela a été validé au travers d'observations effectuées à l'échelle microscopique. Après avoir validé ce protocole de fabrication à travers différents tests, les EODs en Ormocomp obtenus ont été optimisés pour atteindre des efficacités de diffraction à l'ordre 0 inférieures à 1%.

Le nouveau procédé de fabrication d'EODs en Ormocomp par moulage direct à partir d'un EOD en photorésine ayant fait ses preuves du point de vue structurel, fonctionnel et des propriétés du matériau, celui-ci a été mis à profit afin de produire de petites séries d'EODs performants en Ormocomp, des films et des guides d'onde. Ces études font l'objet du chapitre qui suit.

## Références bibliographiques

- [1] Henderson Research Group. Brief history of and introduction to integrated circuits, lithography, and photoresists. <https://sites.google.com/site/hendersonresearchgroup/helpful-primers-introductions/helpful-primers>.
- [2] L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden. *Introduction to microlithography, Second Edition*. American Chemical Society, 1994.
- [3] P. Voisin. *Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2007.
- [4] R. R. Dammel. *Diazonaphthoquinone-based Resists*. Bellingham, WA : SPIE Optical Engineering Press, Vol. TT-11, 1993.
- [5] Data sheet for photoresist Rohm and Haas. [http://www.microresist.de/products/room\\_haas/pdf/Microposit\\_S1800\\_G2\\_Serie.pdf](http://www.microresist.de/products/room_haas/pdf/Microposit_S1800_G2_Serie.pdf).
- [6] Henderson Research Group. Introduction to dnq-novolac resists. <https://sites.google.com/site/hendersonresearchgroup/helpful-primers-introductions/intro-to-dnq-novolac-resists>.
- [7] F. H. Dill, W. P. Hornberger, P. S. Hauge, and J. M. Shaw. Characterization of positive photoresist. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 22(7) :445–452, jul 1975.
- [8] F. Zhang, L. Zhang, and R. O. Claus. Investigation of the photoresist pattern profile contrast improvement in interference lithography technique using 488-nm laser. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 21(3) :464–468, aug. 2008.
- [9] M. Kessels, M. El Bouz, R. Pagan, and K. Heggarty. Versatile stepper based maskless microlithography using a liquid crystal display for direct write of binary and multilevel microstructures. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 6(3) :033002–033002–12, 2007.
- [10] M. Kessels and K. Heggarty. Écriture directe de microstructures à 2 et 3 dimensions par un phototraceur massivement parallèle utilisant un micro-écran comme masque reconfigurable. In *INTERCONEX/IMAP : 16ème Forum de l'interconnexion et du packaging, Besançon, France*. Département Optique (Institut Mines-Télécom-Télécom Bretagne-UEB), 2006.
- [11] M. Kessels. *Technique et dispositif pour la photoinscription directe et massivement parallèle de structures sub-microniques (2D et 3D), Applications*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2008.
- [12] <http://www.holotetrix.com/>.
- [13] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15 :3559–3592, 2005.
- [14] C. Nassour. *Étude des applications des micro-afficheurs pour le phototraçage massivement parallèle de structures submicroniques*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2012.



- 
- [15] M. T. Gale, C. Gimkiewicz, S. Obi, M. Schnieper, J. Söchtig, H. Thiele, and S. Westenhöfer. Replication technology for optical microsystems. *Optics and Lasers in Engineering*, 43(3-5) :373 – 386, 2005.
  - [16] M. T. Gale. Replication techniques for diffractive optical elements. *Microelectronic Engineering*, 34(3-4) :321 – 339, 1997.
  - [17] R. Houbertz. Laser interaction in sol-gel based materials-3-d lithography for photonic applications. *Applied Surface Science*, 247(1-4) :504–512, 2005.
  - [18] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J.-U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, and A. Bräuer. Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices. *Thin Solid Films*, 442(1-2) :194 – 200, 2003.
  - [19] K.-H. Haas and Wolter H. Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4 :571–580, 1999.
  - [20] Germany ISC Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Würzburg. <http://www.isc.fhg.de/>.
  - [21] M. Popall, A Dabek, M. E. Robertsson, S. Valizadeh, O. J. Hagel, R. Buestrich, R. Nagel, L. Cergel, D. Lambert, and M. Schaub. ORMOCER®s - inorganic-organic hybrid materials for e/o-interconnection-technology. *Molecular crystals and liquid crystals science and technology. Section A, Molecular crystals and liquid crystals*, 354 :711–730, 2000.
  - [22] A. C. Henning, E. B. Helbig, H. W. Klimm, E. Haufe, and G. Rochter. Clinical trial with ORMOCER® in mixed class V cavities - one year results. *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift*, 57 :462–469, 2002.
  - [23] R. Buestricht, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, M. Müller-Fiedler, and O. R"osch. ORMOCER®s for optical interconnection technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20 :181–186, 2001.
  - [24] S. OBI. *Replicated Optical Microstructures in Hybrid Polymers : Process Technology and Applications*. PhD thesis, Faculty of Science of University of Neuchâtel, Switzerland, 2006.
  - [25] M. Robertsson, J. Haglund, C. Johansson, P. Gibaud, D. Lambert, M. Popall, L.Fröhlich, A. Tolvgard, A. Alping, L. Linden, J. Rodekirch, M. I. Zemel, , and C. C. Nunes. Large-area Patterning of High-Density Interconnects by Novel UV-Excimer Lithography and Photo Patternable ORMOCER®-dielectra. In *IMAPS Conference*, 2001.
  - [26] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, and G. Schottner. Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surface and Coatings Technology*, 111(1) :72–79, 1999.
  - [27] Micro Resist Technology Data sheet for Ormocomp. [http://www.microresist.de/produkte/ormocer/ormocomp\\_de.htm](http://www.microresist.de/produkte/ormocer/ormocomp_de.htm).
-



- [28] Germany Micro Resist Technology GmbH, Berlin. <http://www.microresist.de/>.
- [29] U. Streppel, P. Dannberg, C. Waechter, A. Braeuer, P. Nicole, L. Froehlich, R. Houbertz, and M. Popall. Development of a new fabrication method for stacked optical waveguides using inorganic-organic copolymers. In *First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics*, pages 329–335, oct. 2001.
- [30] Henderson Research Group. Lucirin® TPO - Technical Information. <http://www2.basf.us/rawmaterials/pdfs/LUC-TP0.pdf>.
- [31] S. Jradi, M. Feuillade, O. Soppera, and C. Carré. Advance in the comprehension of the microstructuration by light of polymerizable materials. In *Photorefractive Effects, Materials, and Devices*, page 357. Optical Society of America, 2005.
- [32] SIGMA-ALDRICH®. Trichloro(1h,1h,2h,2h-perfluorooctyl)silane. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/448931?lang=fr&region=FR>.
- [33] J. Tallal, D. Peyrade, F. Lazzarino, K. Berton, C. Perret, M. Gordon, C. Gourgon, and P. Schiavone. Replication of sub-40nm gap nanoelectrodes over an 8-in. substrate by nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 78-79(0) :676– 681, 2005.
- [34] M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E.-L. Sarwe, T.G.I. Ling, M. Keil, and L. Montelius. Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 61-62(0) :441–448, 2002.
- [35] J. Kron, S. Amberg-schwab, and G. Schottner. Functional coatings on glass using ORMOCER®-Systems. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 :189–192, 1994.
- [36] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides. New approaches to nanofabrication : Molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 105(4) :1171–1196, 2005.
- [37] C.-C.Wu, S. L.-C. Hsu, and W.-C. Liao. A photo-polymerization resist for UV nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 86(3) :325 – 329, 2009.
- [38] H. P. Herzig. *Micro-optics : Elements, Systems and Applications*. Taylor & Francis, 1997.
- [39] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.-F. Bardeau, and Y. Grohens. Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry. *Thin Solid Films*, 519(6) :2031 – 2036, 2011.
- [40] A. Bayrashev and B. Ziaie. Silicon wafer bonding with an insulator interlayer using RF dielectric heating. In *The Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pages 419–422, 2002.

## Listes des figures et des tableaux

### Figures

4.1	Schéma global du procédé de fabrication de semi-conducteurs [1] . . . .	140
4.2	Schématisation de la composition de la photorésine de type DNQ-Novolac	141
4.3	Principe d'obtention de la formule Novolac . . . . .	141
4.4	Forme chimique du DNQ présent dans la photorésine MICROPOSIT™ S1800™ G2141	
4.5	Comparaison des spectres d'absorption du DNQ donné par la littérature (a) [6], donné par le fabricant de la photorésine S1813 (b) [5] et que nous avons mesuré pour la photorésine S1805 utilisée (c) . . . . .	142
4.6	Exemple de la série de photorésines MICROPOSIT™ [5] . . . . .	143
4.7	Principe général des photorésines DNQ-Novolac [1] . . . . .	143
4.8	Fonctionnement de la photorésine de type DNQ-Novolac [1] . . . . .	144
4.9	Taux de développement de la photorésine MICROPOSIT™ S1805 diluée en fonction de la dose d'exposition lumineuse avec le développeur MF CD 321 [8] . . . . .	145
4.10	Importance d'une photorésine à haut-contraste possédant une réponse de développement non-linéaire en fonction des paramètres d'irradiation (réponse du bas) [6] . . . . .	146
4.11	Transmission du verre Sodamine utilisé comme substrat lors de l'écriture directe de la photorésine au phototraceur . . . . .	147
4.12	Courbe de calibration de la photorésine S1805 en fonction de la vitesse du spin-coater . . . . .	147
4.13	Phototraceur mis en place dans les laboratoires de Télécom Bretagne .	149
4.14	Principe de fonctionnement du phototraceur . . . . .	149
4.15	Observation par microscopie optique des pixels de l'écran LCD : (a) pour une matrice de microlentilles et (b) pour une microlentille avec schématisation de quelques pixels . . . . .	150
4.16	Schématisation de la problématique . . . . .	153
4.17	Schéma de la structure générale de l'ORMOCER® [19, 20] . . . . .	154
4.18	Les différents produits de la famille des ORMOCER®s proposés par MicroResist Technology . . . . .	155
4.19	Les molécules précurseurs des résines ORMOCER®s et leurs fonctions [19, 21, 24–26] . . . . .	156
4.20	Réactions d'hydrolyse et de polycondensation lors de la formation d'un réseau minéral . . . . .	157
4.21	Formulations chimiques d'exemples de fonctions polymérisables . . . . .	157
4.22	Exemple de synthèse d'un ORMOCER® par polycondensation et hy- drolyse [28] . . . . .	158
4.23	Comparaison des spectres d'absorbance de la Lucirin TPO (a et b) [30] avec celui que nous avons enregistré pour l'Ormocomp . . . . .	159
4.24	Moulage d'un EOD en Ormocomp à partir d'un EOD en photorésine (l'étape 2 est effectué dans l'aligneur de masque) . . . . .	160
4.25	Molécule de PFOTS . . . . .	161
4.26	Mécanisme d'accrochage d'un chlorosilane (ici : F13-TCS) sur une sur- face présentant des fonctions silanols (Si-OH), par établissement de liai- sons covalentes [34] . . . . .	162
4.27	Défauts apparaissant lors du dépôt de la couche anti-adhérente en phase liquide par spin-coating . . . . .	162
4.28	Adhésion de l'ORMOCER® sur un substrat en verre [35] . . . . .	163

4.29	Le substrat présente des groupes Si-OH à sa surface qui se lient au promoteur d'adhésion par réaction de condensation, R est le squelette organique du promoteur [24] . . . . .	163
4.30	Présence d'une bulle dans l'Ormocomp apparaissant lors de la mise en contact avec le moule . . . . .	165
4.31	Processus d'étalement de la goutte d'Ormocomp sur le moule en photorésine (3 : en position haute) . . . . .	165
4.32	Comparaison des reliefs restitués en 3D (gauche) et des profils (droite) obtenus par analyse au microscope interférométrique d'un moule en photorésine et de sa duplication dans l'Ormocomp . . . . .	168
4.33	Analyse d'une microlentille sur une surface de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (à gauche : restitution du relief en couleur et à droite : profil correspondant aux deux droites reportées sur l'image du relief) . . . . .	169
4.34	Analyse d'un réseau de pas égal à $6,7 \mu\text{m}$ et ayant une hauteur moyenne de $490 \pm 10 \text{ nm}$ (à gauche : analyse sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ et à droite : sur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ avec profil correspondant) . . . . .	169
4.35	Analyse d'une microlentille sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (à gauche), de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (au milieu) et de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (à droite) . . . . .	170
4.36	Analyse d'une microlentille sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (à gauche), de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (au milieu) et de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (à droite) . . . . .	170
4.37	Analyse du réseau de pas égal à $6,7 \mu\text{m}$ et ayant une hauteur moyenne de $460 \pm 30 \text{ nm}$ sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (à gauche) avec les profils correspondants (à droite) . . . . .	171
4.38	Mesure de l'efficacité de diffraction à l'ordre $m$ ( $\eta_m$ ) à la longueur d'onde de travail, $P_{m\text{diff}}$ étant la puissance diffractée d'ordre $m$ et $P_{\text{ref}}$ la puissance de lecture incidente . . . . .	172
4.39	Illustration des différents paramètres de la relation (4.2) . . . . .	173
4.40	Exemple de spectre obtenu en mesurant un EOD optimisé à la longueur d'onde $\lambda = 720 \text{ nm}$ . . . . .	174
4.41	Profils de la photorésine insolée à différents temps ( $t_1$ et $t_2$ ) . . . . .	175
4.42	Spectres en transmission des motifs en photorésine créés à différents temps d'insolation au spectromètre (temps d'insolation optimisé pour le motif n°3 optimisé à la longueur d'onde de $575 \text{ nm}$ ) . . . . .	175
4.43	Spectres en transmission de la photorésine (épaisseur = $460 \text{ nm}$ ) sur substrat en verre, de l'Ormocomp (épaisseur $\approx 10 \mu\text{m}$ ) sur substrat en verre et d'un substrat en verre (épaisseur = $1,52 \text{ mm}$ ) . . . . .	177
4.44	Courbes de l'indice de réfraction de la photorésine : (a) donnée par le fabricant et (b) déterminée par ellipsométrie et pour différentes épaisseurs de matériau (avec "n" l'indice de réfraction et "k" un autre paramètre obtenu par ellipsométrie mais non exploité ici) . . . . .	178
4.45	Courbes d'indice de réfraction de l'Ormocomp : (a) donnée par le fabricant et (b) mesurée par ellipsométrie avec une épaisseur de matériau de $501 \text{ nm}$ (avec "n" l'indice de réfraction et "k" un autre paramètre obtenu par ellipsométrie mais non exploité ici) . . . . .	180
4.46	Essais en température de la photorésine par mesures ellipsométriques . . . . .	181
4.47	Essais en température de l'Ormocomp par mesures ellipsométriques . . . . .	182
4.48	Schéma (gauche) et photo (droite) du montage d'illumination d'un EOD en Ormocomp avec le laser argon . . . . .	183
4.49	Influence de la densité de puissance du laser sur la durée de tenue au flux d'un EOD en photorésine . . . . .	184
4.50	Figure de diffraction obtenue avant destruction de l'EOD (gauche) et après (droite) . . . . .	185

---

4.51	Photos d'un échantillon enOrmocomp avant illumination au laser (gauche) et après exposition à 7,6 kW/cm <sup>2</sup> (droite) . . . . .	185
4.52	Topographie de la microstructure d'un EOD enOrmocomp d'épaisseur $\approx 10 \mu\text{m}$ , zone non détruite (gauche) et observation de la zone détruite par l'illumination au laser (droite), au microscope interférométrique . .	186
4.53	Trou créé dans la photorésine par le faisceau laser . . . . .	187

---

## Tableaux

---

4.1	Comparaison entre les viscosités des ORMOCER <sup>®</sup> s [27], de solvants usuels et de monomères [31] . . . . .	159
4.2	Résultats des tests de chauffage de la goutte d'Ormocomp . . . . .	166
4.3	Exemple de mesure de hauteurs de motifs en photorésine et de celles de la copie correspondante enOrmocomp après moulage . . . . .	168
4.4	Valeurs des efficacités de diffraction à l'ordre 0 optimales $\eta_0(opt)$ pour les EODs en photorésine et enOrmocomp . . . . .	176
4.5	Récapitulatif des propriétés physico-chimiques de la photorésine et de l'Ormocomp . . . . .	180
4.6	Récapitulatif des résultats pour la tenue au flux laser de la photorésine et de l'Ormocomp . . . . .	188

---



## Chapitre 5

# Extension du procédé de fabrication

### Sommaire

Introduction . . . . .	<b>199</b>
I Autres fabrications à partir du procédé de moulage de la photorésine enOrmocomp . . . . .	<b>199</b>
I.1 Recopie sur petits substrats en verre et en silicium . . . . .	199
I.1.1 Problème de parallélisme entre substrats de taille dif- férente . . . . .	200
I.1.2 Nouvelles quantités . . . . .	201
I.1.3 Nouvelle machine . . . . .	201
I.2 Préformage de l'Ormocomp . . . . .	203
I.3 Réalisation d'EODs multಿನಿವෑූ . . . . .	204
I.3.1 Fabrication . . . . .	204
I.3.2 Mesures et résultats . . . . .	205
I.3.3 Conclusion . . . . .	206
I.4 Structures épaisses . . . . .	206
I.4.1 Fabrication . . . . .	206
I.4.2 Mesures et résultats . . . . .	207
I.5 Fabrication rapide de petites séries d'EODs . . . . .	208
I.5.1 Multiples copies à partir d'un même moule . . . . .	208
I.5.2 Découpage de substrats en verre . . . . .	213
I.6 Films d'Ormocomp . . . . .	215
I.6.1 Fabrication du sandwich . . . . .	215
I.6.2 Séparation substrat/Ormocomp . . . . .	216
I.6.3 Séparation photorésine/Ormocomp . . . . .	217
I.6.4 Nettoyage du film d'Ormocomp . . . . .	218
I.6.5 Film d'Ormocomp sur lentille . . . . .	218
II Autres applications : fabrication de guides d'onde optiques . . . . .	<b>219</b>
II.1 Description des guides d'onde . . . . .	220
II.1.1 Les guides d'onde . . . . .	220
II.1.2 Types de guides d'onde . . . . .	220
II.1.3 Les matériaux de l'étude . . . . .	221
II.2 Conception de guides sur ADS . . . . .	222
II.3 Procédé de fabrication et matériaux utilisés : description, avan- tages, inconvénients . . . . .	222
II.3.1 Mise en œuvre de la photorésine . . . . .	222

---

II.3.2	Moulage dans les ORMOCER®s . . . . .	225
II.3.3	Découpage des bords de l'échantillon . . . . .	226
II.4	Réalisation de guides sur circuits imprimés . . . . .	227
III	Réalisation d'expériences annexes . . . . .	<b>228</b>
III.1	Écriture directe de motifs dans l'Ormocomp . . . . .	228
III.2	Microstructuration par photopolymérisation par absorption à deux photons (P2P) couplée au phototraceur DMD . . . . .	230
III.2.1	Principe de la P2P . . . . .	230
III.2.2	Écriture massivement parallèle et P2P . . . . .	231
Conclusion	. . . . .	<b>233</b>
Références bibliographiques	. . . . .	<b>234</b>
Listes des figures et des tableaux	. . . . .	<b>235</b>

---



## Introduction

Dans ce chapitre, nous expliquons comment le procédé de fabrication établi au Chapitre 4, à savoir le moulage direct d'un EOD en photorésine dans un matériau sol-gel hybride, l'Ormocomp, peut être étendu et mis à profit pour d'autres applications telles que :

- la fabrication d'EODs multiniveaux. Il s'agit d'une extension du travail effectué dans la partie précédente, dans laquelle seuls des EODs binaires ont été fabriqués pour l'étude d'optimisation et de validation du procédé. L'intérêt ici est, en particulier, que les EODs multiniveaux sont plus performants en terme d'efficacité de diffraction que les éléments binaires (cf Chapitre 1) ;
- la fabrication d'EODs présentant une structure épaisse de quelques micromètres. Ces éléments sont ainsi utilisables avec de plus grandes longueurs d'onde, telles que dans l'infrarouge. De plus, ils peuvent être utilisés comme des éléments fonctionnant simultanément à plusieurs longueurs d'onde ;
- la fabrication de films d'Ormocomp pouvant être appliqués sur des surfaces de composants complexes (prismes, lentilles...). Cela permet ainsi de réduire la complexité des systèmes optiques ;
- la fabrication de guides d'onde, en vue d'applications dans les télécommunications et dont la réalisation peut être contrôlée selon les indices de réfraction souhaités ;
- la fabrication de petites séries d'EODs de manière simple, rapide et surtout à bas coût par découpage du substrat et par recopies multiples à partir d'un même moule. Ces techniques permettent d'obtenir de 10 à 100 motifs sur un même substrat ;
- la fabrication sur des substrats de taille et de matériau différents ;
- enfin, une technique de préformage de l'Ormocomp est en cours de développement, pour améliorer son dépôt sur le substrat.

En parallèle, deux autres méthodes de mise en forme de l'Ormocomp ont été démontrées dans le laboratoire. La première consiste à microstructurer l'Ormocomp par écriture directe à l'aide d'un nouveau phototraceur et la seconde par photopolymérisation de la formulation par absorption de deux photons. Ces deux méthodes permettent de s'affranchir de l'étape de fabrication du moule en photorésine au phototraceur, ainsi que celle du moulage. Cela permet de microstructurer directement l'Ormocomp en réduisant le temps de fabrication et le prix du composant.

## I Autres fabrications à partir du procédé de moulage de la photorésine en Ormocomp

### I.1 Recopie sur petits substrats en verre et en silicium

Pour de nombreuses applications des EODs, les substrats utilisés doivent avoir une forme bien spécifique afin d'être en adéquation avec le système opto-mécanique. L'échantillon d'Ormocomp doit alors s'adapter au support prévu et à la place disponible sur le montage par exemple. Pour cela, les substrats doivent répondre à des critères bien précis en termes de forme, d'épaisseur et de type de substrats. Pour satisfaire à cette demande, notre étude s'est tournée vers des tests effectués sur des substrats en verre ronds de 25 mm de diamètre, des substrats en verre carrés de 30 mm et 5 mm de côté, ainsi que des substrats en silicium carrés de 10 mm de côté.

### I.1.1 Problème de parallélisme entre substrats de taille différente

Le support aspirant supérieur de l'aligneur de masque est prévu pour des substrats présentant une surface d'au moins  $60 \times 60 \text{ mm}^2$ , ce qui impose donc une contrainte de dimension pour les substrats utilisés. Par ailleurs, lorsque les dimensions du substrat du moule et celui de la copie sont du même ordre de grandeur, le parallélisme entre les deux plaques est bien conservé durant le moulage (Figure 5.1-a). Dans ce cas, les forces sont uniformément réparties sur toute la surface de l'échantillon. En revanche, lorsque les dimensions du moule sont largement plus grandes que celles du substrat pour la copie, l'aligneur de masque ne permet plus d'assurer correctement le parallélisme entre les deux échantillons (Figure 5.1-b).

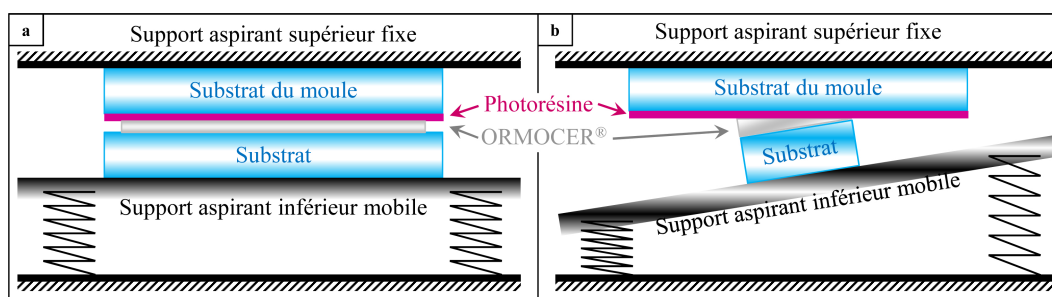


Figure 5.1 – Problème de parallélisme avec l'aligneur de masque lors de la recopie avec des substrats de taille différente

Dans ce cas, on a recours à l'utilisation d'une autre machine, celle permettant d'assembler des cellules (Figure 5.2). C'est l'appareil utilisé pour fabriquer les cellules destinées aux enregistrements holographiques. Il permet de mettre en œuvre des substrats de toute taille (comprise dans la limite des dimensions de la machine), aussi bien pour le moule que pour la copie. Le principe de fabrication reste identique à celui proposé au Chapitre 4, mais, dans ce cas, le matériel, les quantités des produits à déposer, ainsi que la partie mécanique doivent à nouveau être optimisés.

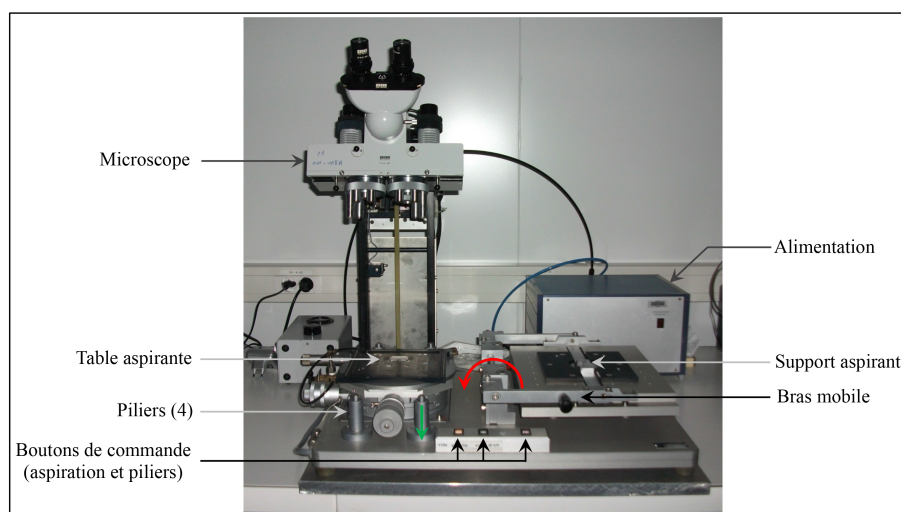


Figure 5.2 – Machine à assembler les cellules, utilisée pour réaliser des moulages sur des substrats de taille différente

### I.1.2 Nouvelles quantités

Les dépôts d'anti-adhérent sur le moule et d'adhérent sur le substrat pour la copie sont effectués à la tournette, sachant que le produit doit recouvrir toute la surface de l'échantillon. Pour déposer ces promoteurs, des pipettes Pasteur sont utilisées pour les substrats dont la taille est inférieure à  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ , ce qui permet de mieux contrôler la faible quantité à manipuler. Pour le dépôt de la goutte d'Ormocomp, une pipette Pasteur est utilisée pour les substrats de  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  et ceux de 25 mm de diamètre. En revanche, un embout de seringue de faible diamètre (quelques dizaines de micromètres) est nécessaire pour les substrats de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ .

### I.1.3 Nouvelle machine

Lorsque le substrat du moule est plus grand que celui de la copie, le moule est placé sur la table aspirante, côté motifs vers le haut, alors que l'autre substrat est positionné sur le bras mobile aspirant (Figure 5.3-a).

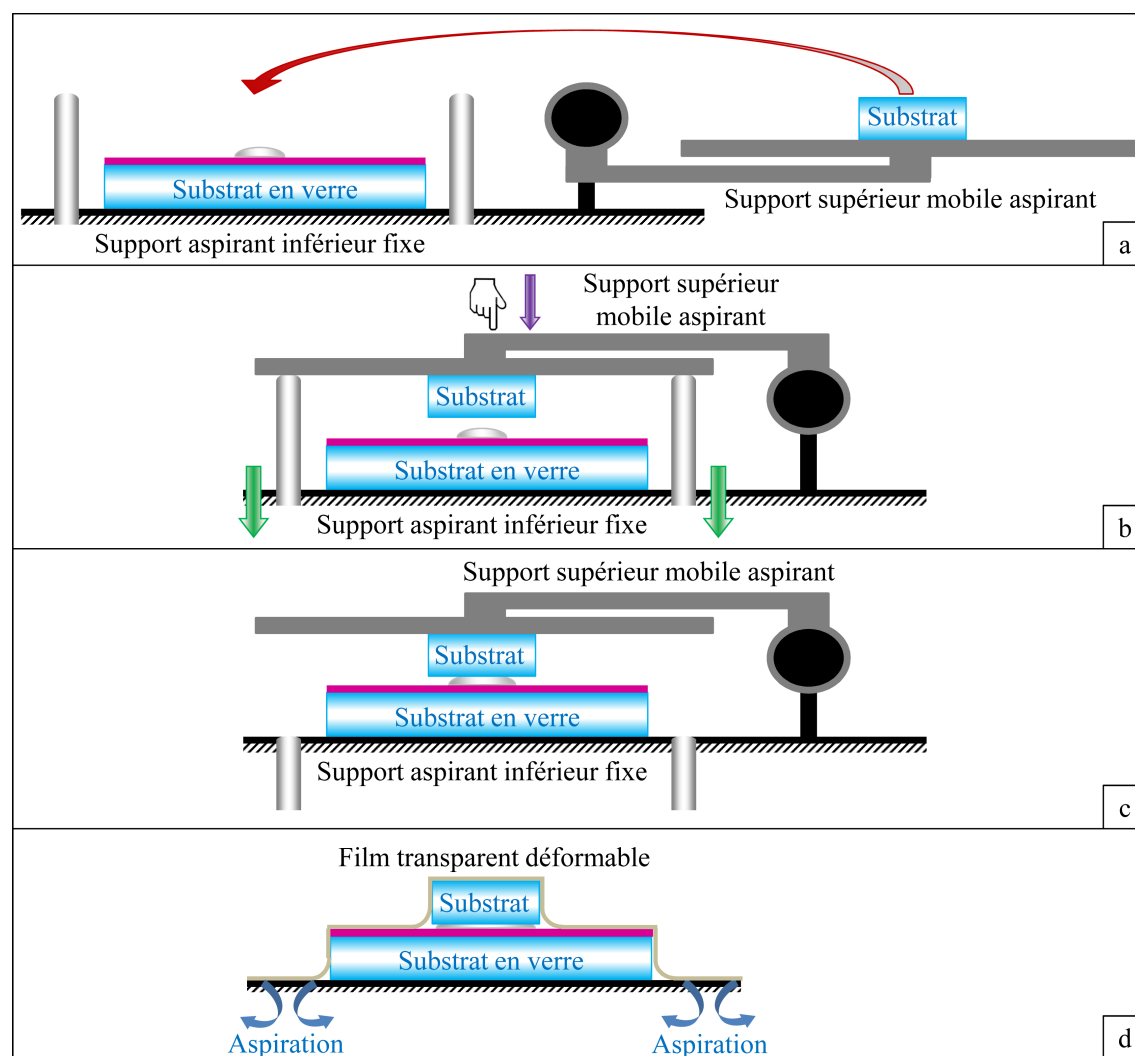


Figure 5.3 – Moulage avec la machine d'assemblage de cellules

L'Ormocomp est déposé sur le motif en photorésine à recopier. Le petit substrat est alors apporté vers le moule à l'aide du bras pivotant (Figure 5.3-b). Grâce à des vis micrométriques, le centre du substrat peut être aligné sur le centre de la goutte d'Ormocomp. On crée le contact en abaissant les piliers qui maintiennent le levier, puis on applique une pression manuellement sur le tout pendant 5 s (Figure 5.3-c). L'aspiration du petit substrat est ensuite coupée et le levier retiré, laissant ainsi le petit substrat sur la goutte d'Ormocomp. Le pressage se poursuit à l'aide d'un film transparent et déformable, recouvrant l'ensemble des substrats et du support. L'aspiration du support inférieur est inactive durant la mise en place du film, puis est remise en route pour assurer une aspiration homogène dans l'enceinte délimitée par le film et le support (Figure 5.3-d). Le parallélisme est maintenu entre les deux substrats, ainsi que la pression exercée pendant toute la durée de l'aspiration. Comme le film est transparent, la photopolymérisation peut alors être effectuée, dans ces conditions, grâce à une lampe UV placée au-dessus du sandwich sous pression.

En pratique au laboratoire, le moulage est généralement effectué d'un substrat plus grand vers un substrat de plus petites dimensions. En effet, l'écriture directe dans la photorésine sur les substrats Sodalime d'une épaisseur de 1,52 mm et d'une surface de  $76 \times 76 \text{ mm}^2$  présente deux principaux avantages pour notre fabrication.

1. D'une part, ces substrats présentent une **grande surface utile**. En effet, la couche de photorésine n'est uniforme qu'au centre de la plaque à cause des effets de bord apparaissant lors du dépôt à la tournette. Cela permet de faire plusieurs tests sur un même substrat, en y inscrivant des motifs pour différentes durées d'insolation afin d'identifier le motif optimal à recopier dans l'Ormocomp.
2. D'autre part, son épaisseur est comprise dans la gamme d'autofocus du phototraceur comprise entre 1,2 mm et 1,7 mm.

Grâce à ces considérations, des copies d'EODs en Ormocomp par moulage ont été réalisées sur des substrats (Figure 5.4) :

- de différents types : silicium, verre, silice... ;
- de diverses tailles et formes : 25 mm de diamètre,  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ... à partir d'un moule en photorésine dont les dimensions peuvent également varier.

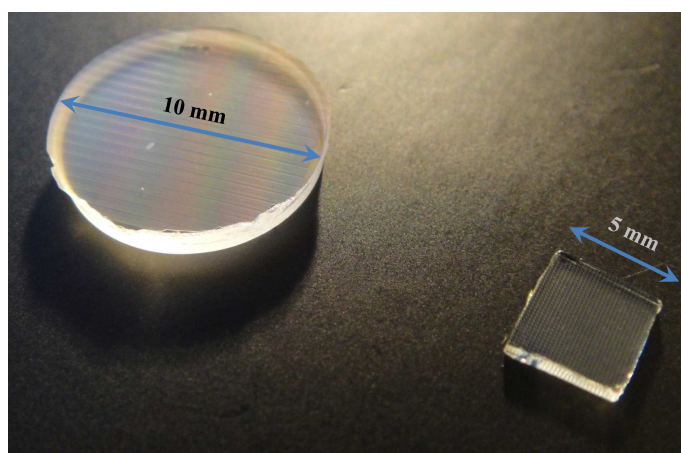


Figure 5.4 – Exemples de moulage d'Ormocomp sur “petits” substrats en verre

## I.2 Préformage de l'Ormocomp

Les gouttes d'Ormocomp déposées par gravité à l'aide d'une baguette, d'une pipette ou d'un embout de seringue ne sont pas en toute rigueur contrôlables, ni reproductibles en terme de quantité. C'est pourquoi une étude, actuellement en développement, est menée sur le dépôt d'Ormocomp à l'aide d'une seringue pneumatique, positionnée sur une machine commandée et pouvant se déplacer selon les trois axes de translation (Figure 5.5).

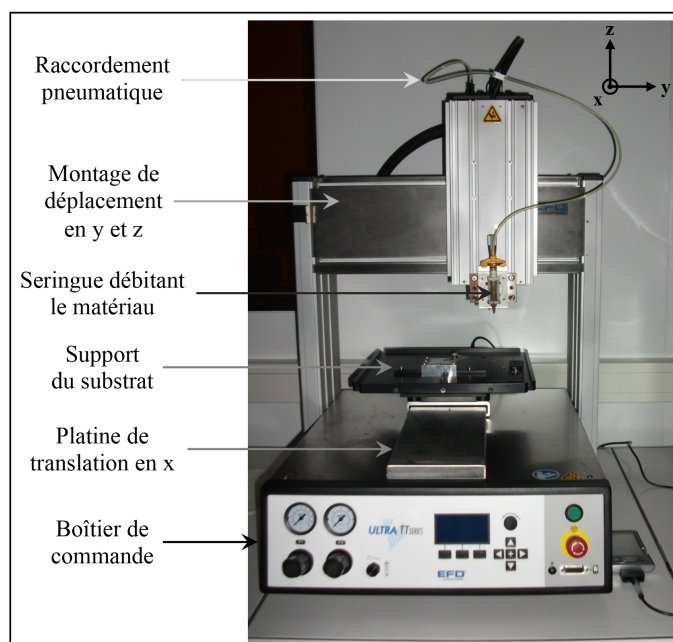


Figure 5.5 – Machine de préformage utilisée pour le dépôt d'Ormocomp

De plus, un logiciel permet de programmer la trajectoire que la seringue doit suivre tout en débitant l'Ormocomp. Lors du pressage pendant le moulage, le matériau déposé s'étale selon le schéma prédéfini, pour donner la forme finale complexe souhaitée (Figure 5.6). Cela permet de mettre plusieurs motifs distincts sur un même substrat, séparés les uns des autres, et par la suite, de faciliter le découpage du substrat pour la production de petites séries, sans cliver l'Ormocomp.

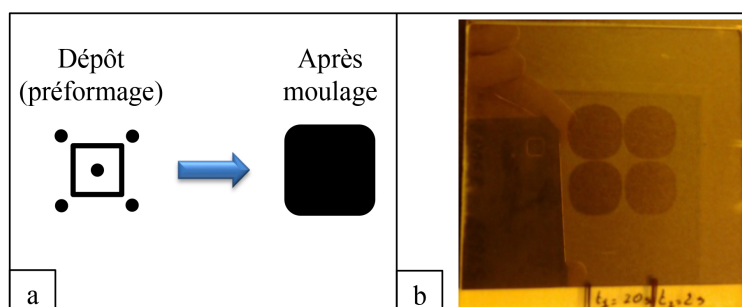


Figure 5.6 – (a) Matériau déposé par la machine de préformage et forme obtenue après moulage et (b) photo d'un échantillon contenant 4 carrés

### I.3 Réalisation d'EODs multiniveaux

Dans le Chapitre 4, l'étude de la fabrication par moulage des EODs enOrmocomp à partir d'un EOD en photorésine correspondait à des EODs binaires à deux niveaux de phase, de façon à valider le procédé de fabrication sur un cas simple. Afin de gagner en terme d'efficacité de diffraction, une des finalités du projet est la réalisation d'éléments multiniveaux. C'est pourquoi la fabrication s'est tournée vers le moulage d'EODs multiniveaux, ainsi que la création de structures épaisses. Le principal avantage des éléments multiniveaux est d'augmenter le rendement de diffraction des EODs. Les structures épaisses, quant à elles, permettent d'utiliser un même EOD à différentes longueurs d'onde.

#### I.3.1 Fabrication

Il est possible de fabriquer des EODs à 2, 4, 8, 16, 32, 64... niveaux. Pour cela, une propriété bien spécifique de la photorésine est mise en œuvre : son comportement lors du développement en fonction de l'exposition lumineuse. En adaptant les conditions de développement, la profondeur gravée peut être rendue proportionnelle (réponse linéaire) à la dose reçue pendant l'exposition. Pour réaliser des éléments multiniveaux enOrmocomp, l'élément multiniveaux en photorésine est tout d'abord créé avec le phototraceur LCD, puis suit le moulage dans l'Ormocomp. L'avantage du phototraceur à écran LCD par rapport à la fabrication d'EODs par un aligneur de masque est, par exemple, d'éviter les étapes successives de placement et de changement de masque impliquant des erreurs de ré-alignement.

La photorésine utilisée pour cette étude est la MICROPOSIT™ S1813. Elle est plus visqueuse que la S1805 et permet donc de préparer des couches plus épaisses, adaptées à la réalisation de structures multiniveaux. Le matériau est déposé par spin-coating selon les paramètres suivants :

- **accélération : 1500 tr/min/s ;**
- **vitesse : 2000 tr/min ;**
- **temps : 40 s.**

Ces réglages permettent d'obtenir des épaisseurs d'environ 1  $\mu\text{m}$ . La durée du développement après l'insolation est de 2 min, comme avec la photorésine S1805. Selon le niveau de gris de l'image, l'intensité de lumière reçue par la photorésine est plus ou moins forte, ce qui a pour conséquence une gravure plus ou moins profonde.



Figure 5.7 – Image d'un réseau blazé 16 niveaux à projeter

Dans le script du fichier de commande du phototraceur, le temps d'insolation est toujours à choisir, mais, en plus, doit être spécifié le nombre final de niveaux à obtenir. L'image du motif désiré est constituée de niveaux de gris selon la microstructure finale souhaitée (Figure 5.7). La correspondance entre les niveaux de gris dans le fichier image à tracer et le niveau de gris affiché sur le micro-écran est définie dans un fichier de calibration. Il



permet de linéariser la réponse du système et ainsi d'obtenir les profondeurs de gravure désirées pour chaque niveau de gris du fichier à tracer. Cette technique et la procédure de calibration mises au point au laboratoire sont décrites dans la thèse à la référence [1].

### I.3.2 Mesures et résultats

Dans le cas des réseaux multiniveaux, l'étude fonctionnelle repose sur la mesure des efficacités de diffraction à l'ordre 0, ainsi qu'aux ordres supérieurs (en déplaçant le photodétecteur sur le faisceau d'ordre visé), de l'EOD original et de sa copie enOrmocomp. Les échantillons sont également observés au microscope interférométrique, pour vérifier la fidélité de la reproduction d'un point de vue structurel et de mettre en évidence les niveaux créés dans le matériau.

Pour le réseau blazé correspondant à un "grand" pas de  $64\ \mu\text{m}$  et à un temps d'exposition au phototraceur de 540 ms (pour le niveau le plus profond), les résultats sont très satisfaisants, tant au niveau structurel que fonctionnel. Sur la Figure 5.8, sont représentés le profil de la photorésine (courbe en rouge) et celui de sa copie enOrmocomp (courbe en vert).



Figure 5.8 – Comparaison entre le profil d'un élément multiniveaux en photorésine et celui de sa copie enOrmocomp

La Figure 5.8 montre que la copie enOrmocomp est très fidèle à son moule en photorésine, les imperfections initialement présentes sur la photorésine sont reproduites sur l'Ormocomp, notamment l'irrégularité centrale. Ce défaut est peut-être dû à une mauvaise calibration de la réponse de la photorésine. De plus, l'Ormocomp a correctement rempli les cavités du moule en photorésine, jusqu'en bas des creux du réseau blazé, même pour le niveau le plus profond.

Au niveau fonctionnel, c'est sur ce motif (réseau de pas  $64\ \mu\text{m}$  pour un temps d'insolation de 540 ms) que les résultats sont les plus concluants. Pour la photorésine éclairée avec un laser rouge à 650 nm, une très faible efficacité à l'ordre 0 est mesurée (0,9%), alors qu'elle est élevée à l'ordre 1 (78,8%). Sur la recopie enOrmocomp, des efficacités de 1,1% à l'ordre 0 et 77,5% à l'ordre 1 sont mesurées au laser vert à 532 nm, ce qui est en accord avec nos prédictions d'optimisation à la longueur d'onde désirée.



### I.3.3 Conclusion

Les observations et les mesures ici présentées nous permettent de valider le procédé de moulage pour la fabrication d'éléments multiniveaux. Cela ouvre la voie à la fabrication d'une nouvelle gamme d'EODs enOrmocomp correspondant à de meilleures efficacités de diffraction.

### I.4 Structures épaisses

Les éléments (binaires ou multiniveaux) avec une variation d'épaisseur de microstructuration ( $\Delta l$ ) plus importante (atteignant les  $5\text{ }\mu\text{m}$  dans notre étude) peuvent être accordés en présentant simultanément de bonnes efficacités de diffraction à deux longueurs d'onde différentes [2]. En effet, les notations de la Figure 5.9 donne la relation suivante :

$$\Delta\Phi = \Delta l(n-1)\frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.1)$$

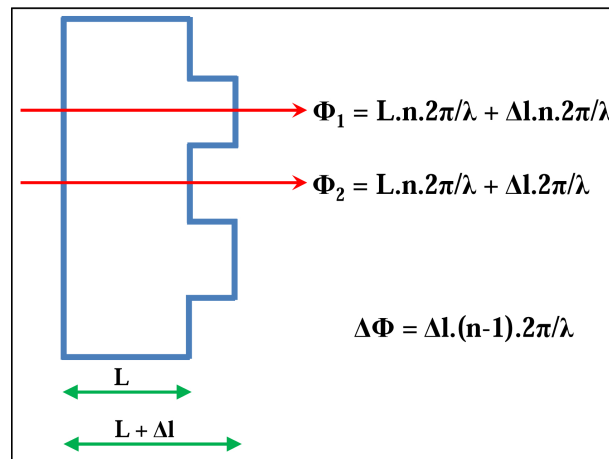


Figure 5.9 – Illustration de l'équation ci-dessus

Pour la photorésine, les indices de réfraction sont  $n(532\text{ nm}) = 1,66$  et  $n(633\text{ nm}) = 1,64$ . Un  $\Delta l = 4000\text{ nm}$  conduit à :

- $\Delta\varphi \approx 10\pi$ , pour  $\lambda = 532\text{ nm}$  (laser vert) ;
- $\Delta\varphi \approx 8\pi$ , pour  $\lambda = 633\text{ nm}$  (laser rouge).

Ainsi, la même forme de figure de diffraction est obtenue pour le laser rouge et le laser vert d'un EOD en photorésine répondant aux critères ci-dessus, avec une échelle différente selon la longueur d'onde d'éclairement.

#### I.4.1 Fabrication

Pour obtenir une épaisseur de photorésine élevée, nous avons utilisé une photorésine plus visqueuse, la MICROPOSIT<sup>TM</sup> S1828, déposée sur son substrat avec une vitesse au spin-coater de 1500 tours/min. Après insolation aux UV selon le motif désiré, la photorésine est développée pendant 2 min 30 s, ce qui conduit à une épaisseur de photorésine de  $4,8\text{ }\mu\text{m}$ . Deux gouttes d'Ormocomp ont été déposées pour faire le moulage.

Pour une structure test de microlentilles diffractives binaires (à deux niveaux de phase), les résultats sont très probants au niveau structurel.

### I.4.2 Mesures et résultats

À partir d'un temps d'insolation de 3,7 s, l'élément en photorésine est correctement reproduit par écriture directe au phototraceur. Les profils sont quasiment verticaux (Figure 5.10).

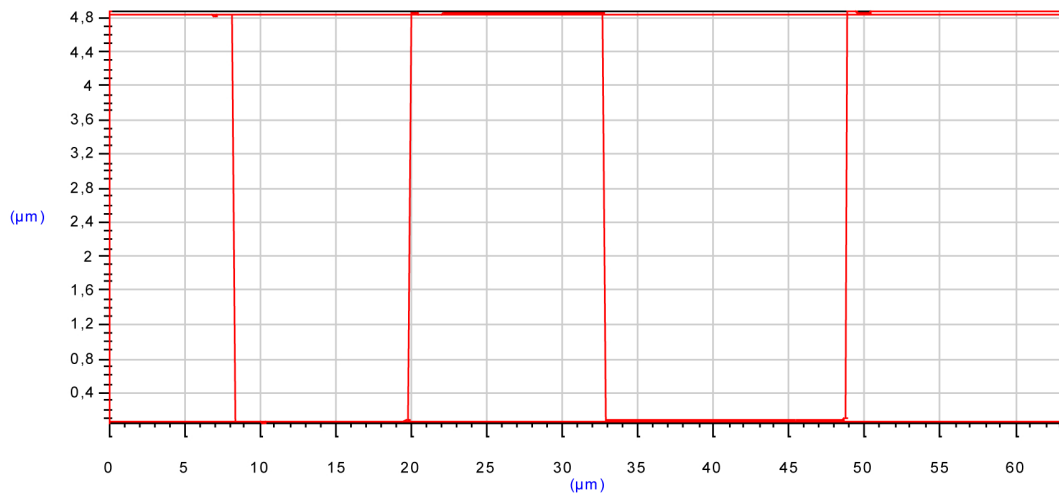


Figure 5.10 – Microlentille binaire en photorésine

La Figure 5.11 montre que sa copie enOrmocomp est moins épaisse que le moule en photorésine. La hauteur dans l'Ormocomp étant de 4,6  $\mu\text{m}$ , il y a donc 200 nm de différence avec celle de la photorésine.

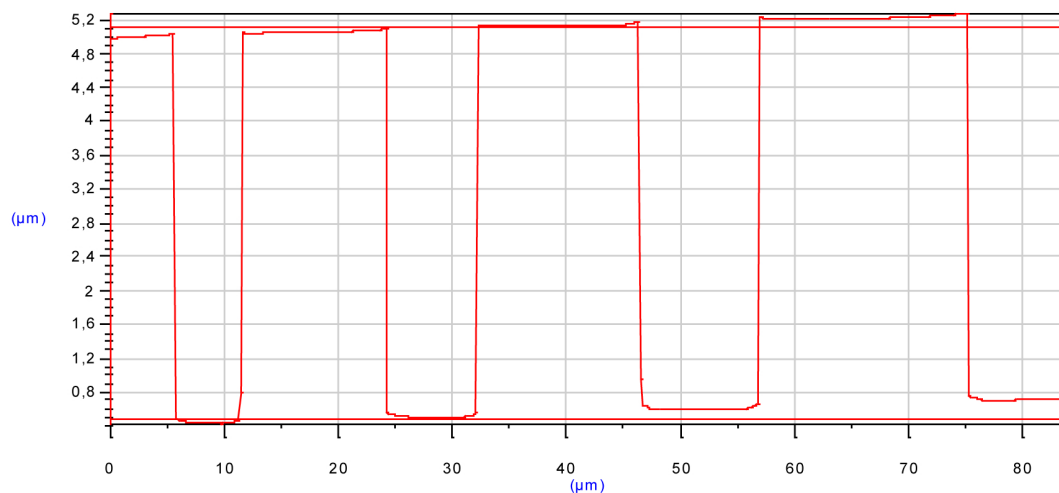


Figure 5.11 – Microlentille binaire en Ormocomp

La caractérisation fonctionnelle n'a pas pu être menée par manque de temps et car il faut tout d'abord optimiser le moulage d'un point de vue structurel. En effet, l'Ormocomp ne remplit pas entièrement les cavités de la photorésine, en particulier, il n'atteint pas la profondeur maximale offerte par le moule. Cela semble être dû à l'emprisonnement d'air entre l'Ormocomp et la photorésine dans les creux, ce qui empêche l'Ormocomp de se déplacer. Une des solutions envisagées serait d'effectuer le pressage plus lentement afin que l'air ait le temps de s'échapper et l'Ormocomp de remplir les cavités du moule. Une

autre idée serait de prendre en compte ce problème lors de la configuration du moule en prévoyant un espace vide autour du motif, laissant ainsi s'échapper l'air lors du pressage.

## I.5 Fabrication rapide de petites séries d'EODs

Afin de se diriger vers une production industrielle, nous avons cherché à étendre notre technique à la fabrication simple et rapide de petites séries d'EODs. Pour cela, deux procédés ont été testés :

- la fabrication de multiples copies en Ormocomp à partir d'un seul moule en Ormocomp ;
- le découpage d'un substrat en verre contenant plusieurs motifs en Ormocomp.

Ces deux procédés peuvent être combinés en réalisant plusieurs copies d'un même original contenant plusieurs motifs, puis en découpant chaque copie, pour ainsi obtenir une série d'EODs en plus grand nombre et plus rapidement.

### I.5.1 Multiples copies à partir d'un même moule

Une copie en Ormocomp est fabriquée à partir d'un original en photorésine, selon le procédé de moulage décrit au Chapitre 4. Le moule en photorésine ne peut être utilisé qu'une seule fois car, après une copie, la microstructure en photorésine est généralement détruite lors de la séparation photorésine/Ormocomp. Par contre, il est possible d'utiliser la copie en Ormocomp (dont la mise en forme est déjà maîtrisée) comme moule, plus résistant, pour effectuer plusieurs moulages (Figure 5.12).

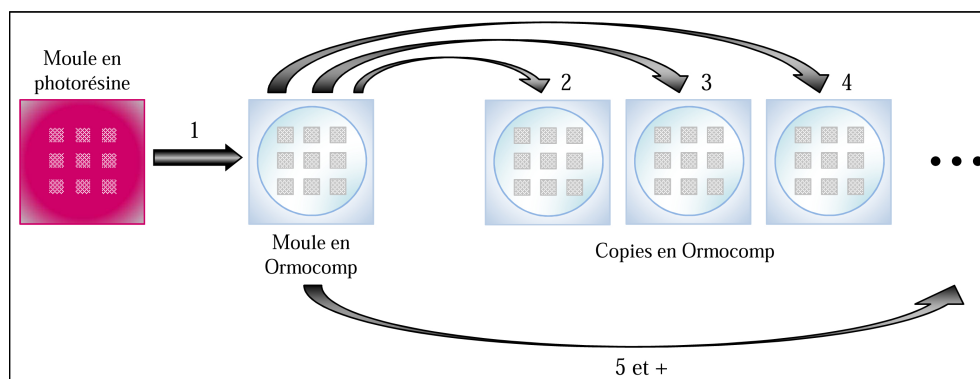


Figure 5.12 – Processus de fabrication de multiples copies en Ormocomp à partir d'un moule en Ormocomp

Pour optimiser le processus de fabrication, plusieurs tests ont été effectués. Les premiers essais ont été réalisés avec des moules en Ormostamp, matériau spécialement créé pour ce type de besoin par Micro Resist Technology. La recopie est mise en œuvre comme celle de l'Ormocomp. Dans ce cas, la fidélité des hauteurs des motifs n'est pas respectée entre les motifs en photorésine et ceux moulés en Ormostamp. Un exemple de différence de hauteur sur un des échantillons est donné dans le Tableau 5.1.

Cela peut être dû à l'ancienneté du produit ou encore à la viscosité plus faible de l'Ormostamp comparée à celle de l'Ormocomp. Étant donné que ces deux matériaux possèdent des propriétés très semblables, il a été décidé d'utiliser l'Ormocomp comme moule

pour réaliser les multiples copies. Les deux matériaux diffèrent surtout par leurs propriétés élastiques, module d'Young et viscosité et donc par leur composition chimique [3, 4].

Matériau/Hauteur	Photorésine	Ormocomp	Différence de hauteur
Diffuseur	586 nm	380 nm	206 nm
Microlentille	590 nm	401 nm	189 nm
Réseau	570 nm	405 nm	165 nm

**Tableau 5.1 – Comparaison des hauteurs des motifs entre l'original en photorésine et la copie correspondante en Ormocomp (valeurs données à 10 nm près)**

Le procédé du moulage Ormocomp/Ormocomp est le même que celui établi pour le moulage Photorésine/Ormocomp, seul diffère l'anti-adhérent. Le moulage Ormocomp/Ormocomp étant un procédé déjà existant, l'anti-adhérent adéquat proposé est un produit commercialisé par ProFactor : le BGL-GZ-83 [5].

Après avoir suivi le protocole de fabrication défini au Chapitre 4, ainsi que les post-traitements, l'EOD en Ormocomp peut être utilisé comme moule. L'élément est nettoyé à l'acétone et l'isopropanol, puis séché à l'air comprimé. Une couche anti-adhérente de BGL-GZ-83 est ensuite déposée par spin-coating selon les paramètres suivants :

- **accélération : 1600 tr/min/s ;**
- **vitesse : 1000 tr/min et durée : 30 s ;**
- **puis vitesse : 2000 tr/min et durée : 30 s ;**

L'échantillon est laissé au repos pendant 2 min pour obtenir l'équilibre thermodynamique, puis recuit à 130°C pendant 10 min sur plaque chauffante. Ensuite, il est refroidi à température ambiante et ne peut être utilisé qu'après 8 h minimum. En effet, lors de cette attente, les molécules de l'anti-adhérent diffusent dans la couche superficielle de l'Ormocomp et conduisent à un effet anti-adhérent sur long terme. Cette couche minimise l'énergie de surface totale, facilitant ainsi la séparation du moule et de la copie. Ce produit est annoncé comme pouvant générer plus de 50 copies fidèles successives avec la même couche anti-adhérente [4, 5].

Plusieurs tests ont été effectués au laboratoire, pour la fabrication de petites séries d'EODs, de 5 à 10 copies. Une des expérimentations a consisté à reproduire 9 copies Ormocomp/Ormocomp d'une microstructure en damier correspondant à un motif de base de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  (Figure 5.13). Le damier recouvre une surface de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  du matériau. Plusieurs motifs ont été reproduits dans la photorésine à des temps d'insolation différents pour une optimisation dans le rouge à 650 nm. La copie correspondante en Ormocomp est alors optimisée pour le vert à 532 nm. Le motif ayant la plus faible efficacité de diffraction à l'ordre 0 a été retenu pour en faire plusieurs copies. Les multiples copies ont été effectuées sur des substrats carrés de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , ce qui permet de tester par la même occasion, le protocole de moulage sur petits substrats.

La fidélité entre l'original et ses copies est vérifiée et validée d'un point de vue structural par des observations au microscope, ainsi que d'un point de vue fonctionnel par des mesures d'efficacités de diffraction au laser.

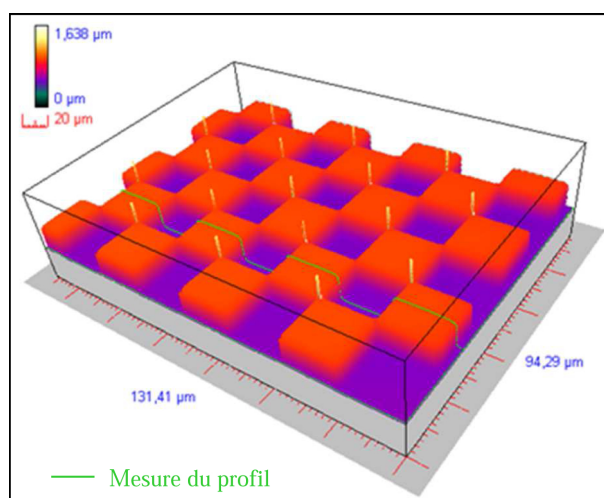


Figure 5.13 – Observation du moule en damier fabriqué enOrmocomp (avant moulage) et visualisation de la prise de mesure des profils de l’original et de ses copies correspondantes

### • Étude structurale

Les microstructures du moule et des copies correspondantes ont été observées au microscope interférométrique. En plus des validations effectuées au Chapitre 4 sur le moule et sa copie, le moule est également vérifié après chaque moulage, de façon à suivre son évolution et détecter toute détérioration éventuelle (Figure 5.14).

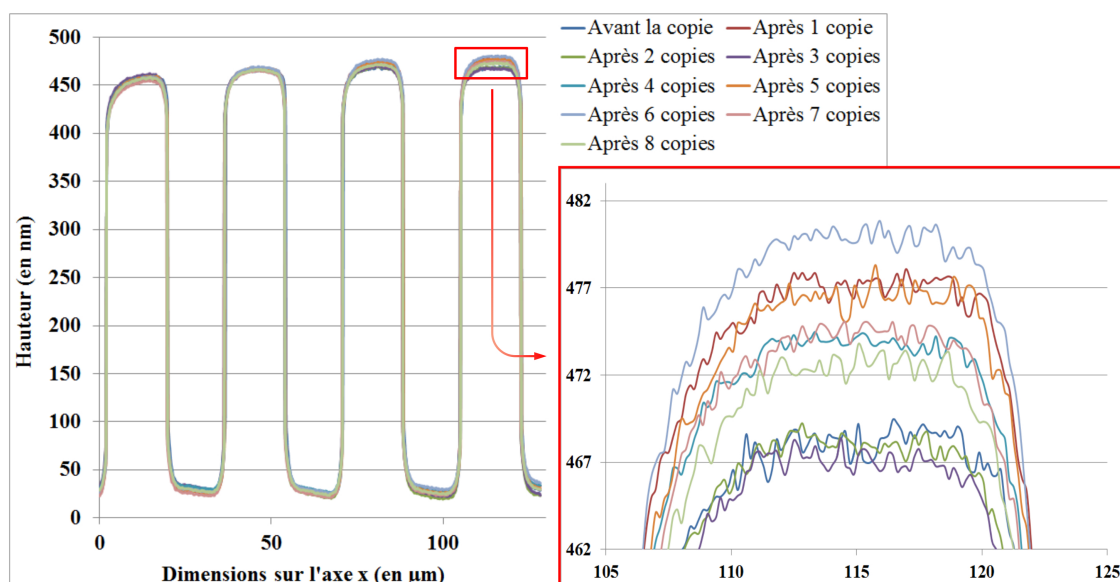


Figure 5.14 – Profil de l’original enOrmocomp avant et après chaque moulage dans l’Ormocomp, mesuré grâce au microscope interférométrique

Tous les profils mesurés se superposent correctement. On peut considérer qu'il n'y a pas eu de modification remarquable sur le moule au cours des multiples recopies. En effet, toutes les valeurs du profil sont comprises dans la marge d'erreur de mesure de l'appareil de 20 nm. Cela montre que le moule n'a pas été altéré après plusieurs moulages successifs, sa microstructure reste intacte.

Pour qualifier le transfert de la microstructure après les recopies, le profil des copies est comparé avec celui de l'original pris à l'endroit laissé par l'empreinte du moule sur la copie. Par exemple, sur la Figure 5.15, sont comparés les profils de la 1<sup>ère</sup> copie et du moule. Pour cela, le profil d'un des éléments doit être inversé selon la hauteur ainsi que selon l'axe x. C'est le profil du moule qui a été ajusté, ce qui permet de faire coïncider les surfaces des deux microstructures.

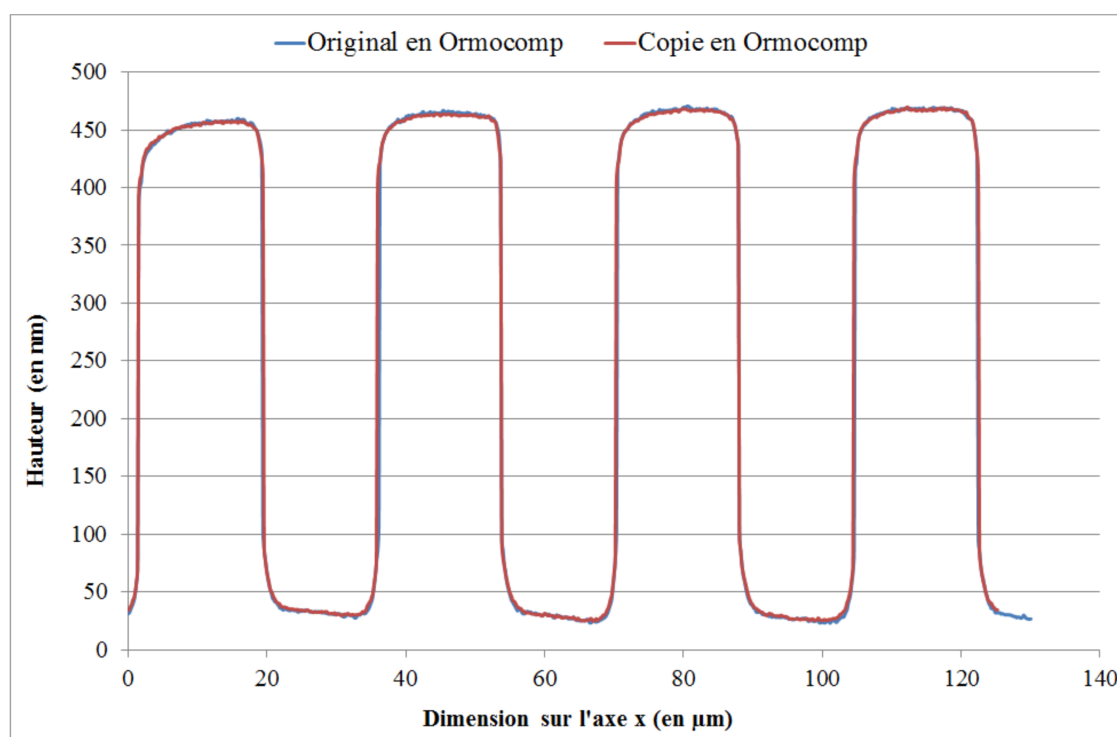


Figure 5.15 – Observations de la 1<sup>ère</sup> copie enOrmocomp et de l'original au microscope interférométrique

Les profils mesurés au microscope interférométrique de l'original enOrmocomp et de la première copie enOrmocomp correspondante se superposent. Cela montre bien la reproduction fidèle de la microstructure lors du moulage. Comme les copies sont conformes à l'original, elles doivent être identiques entre elles. Cela est confirmé par la superposition des profils de l'ensemble des copies sur la Figure 5.16.

9 copies identiques entre elles, ainsi qu'à l'original, sont donc obtenues. Aucune détérioration n'est visible après 9 copies, ce qui est très encourageant pour la suite de la fabrication de petites séries en plus grand nombre.

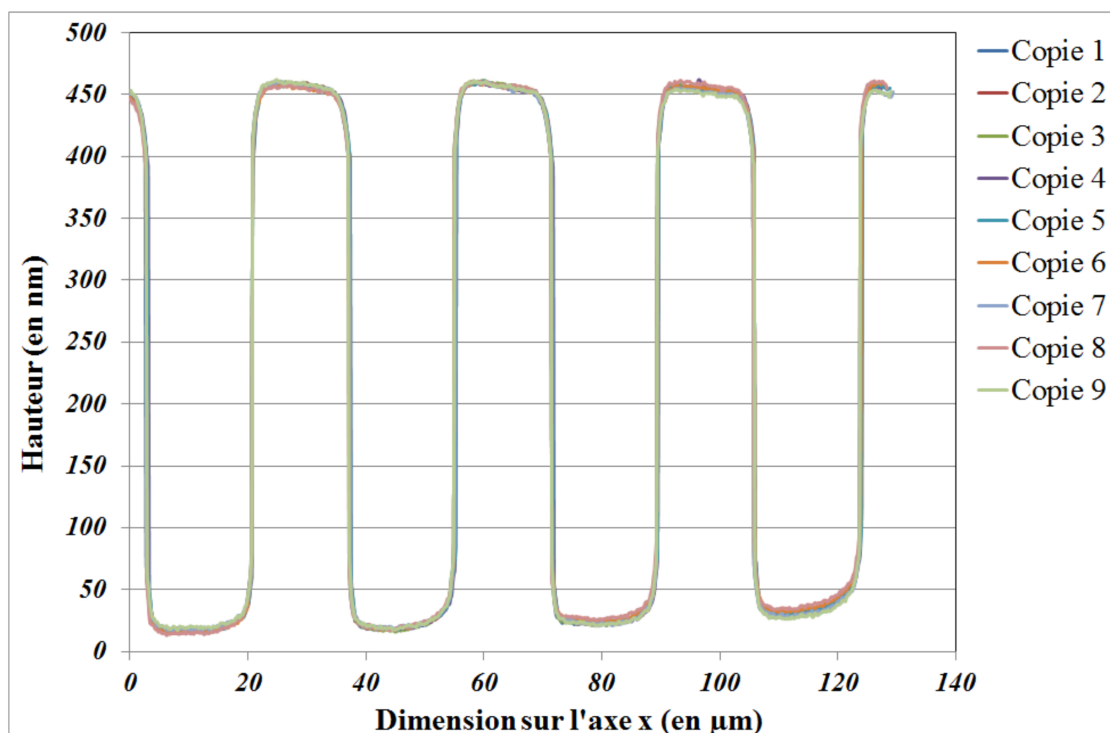


Figure 5.16 – Profils des 9 copies moulées en Ormocomp à partir d'un même original en Ormocomp

#### • Étude fonctionnelle

Une autre manière de vérifier la fidélité des copies à leur original est de mesurer leur efficacité de diffraction (Tableau 5.2). Dans notre cas, c'est à l'ordre 0 que sont effectuées les mesures avec un laser vert émettant à 532 nm au centre du motif.

	Moule avant copie		Copies en Ormocomp	
	Hauteur	Efficacité	Hauteur	Efficacité
Copie 1	474 nm	1,6%	470 nm	2,1%
Copie 2	470 nm	1,6%	468 nm	1,9%
Copie 3	472 nm	1,6%	472 nm	1,8%
Copie 4	471 nm	1,6%	469 nm	2,3%
Copie 5	467 nm	1,6%	462 nm	2,0%
Copie 6	468 nm	1,6%	456 nm	2,3%
Copie 7	469 nm	1,6%	444 nm	2,0%
Copie 8	471 nm	1,6%	467 nm	2,1%

Tableau 5.2 – Résultats des mesures des hauteurs des motifs (à 10 nm près) et des efficacités de diffraction à l'ordre 0 de l'original en Ormocomp et de ses copies correspondantes en Ormocomp

De même que les caractéristiques structurales, le transfert des caractéristiques fonctionnelles de l'EOD est également conservé à 0,5% près. En effet, les efficacités de diffraction à l'ordre 0 des éléments mesurés sont similaires ( $2,1\% \pm 0,2\%$ ). Dans ce cas, comme le moulage est réalisé de l'Ormocomp vers l'Ormocomp, il s'agit alors du même matériau,



donc des mêmes propriétés optiques, notamment l'indice de réfraction. Dans le Chapitre 4, il est montré qu'il est nécessaire de calibrer la photorésine lors de la fabrication d'EODs, pour obtenir une copie enOrmocomp optimisée à la longueur d'onde désirée. Dans le cas présent, il suffit de fabriquer un moule enOrmocomp avec la hauteur de motif et l'efficacité de diffraction à la longueur d'onde voulues. Ces caractéristiques sont directement transmises aux copies. C'est pour cela que les efficacités de diffraction des copies sont similaires à celles de l'original. Cela permet de simplifier le procédé de fabrication à cette étape, sans passer au préalable par une calibration du moule.

### I.5.2 Découpage de substrats en verre

La seconde solution pour fabriquer des petites séries d'EODs simplement et rapidement est de créer un échantillon enOrmocomp par moulage à partir d'un original en photorésine contenant plusieurs motifs (identiques ou pas selon les besoins), suivant le procédé décrit au Chapitre 4. La copie enOrmocomp contenant plusieurs motifs, de préférence également espacés (Figure 5.17-a), est ensuite découpée en plusieurs morceaux (Figure 5.17-e) grâce au scribeur disponible au Département Optique de Télécom Bretagne.

Le scribeur est une machine automatique et programmable pour la découpe de plaques en verre selon les dimensions voulues. Il est doté d'une roulette en métal contenant de minuscules diamants artificiels à sa périphérie. Le programme permet d'enregistrer les paramètres de découpe, tels que le nombre de lignes à tracer et la distance les séparant, selon les axes du plan horizontal  $x$  et  $y$ . Dans notre cas, le substrat contient une couche de matériau microstructuré. C'est pourquoi, pour ne pas endommager les motifs fabriqués, l'échantillon est posé à plat "côté motifs" sur le support, par l'intermédiaire d'un papier optique afin de protéger cette surface contenant les microstructures, et est maintenu sur la table du scribeur par aspiration (Figure 5.17-b).

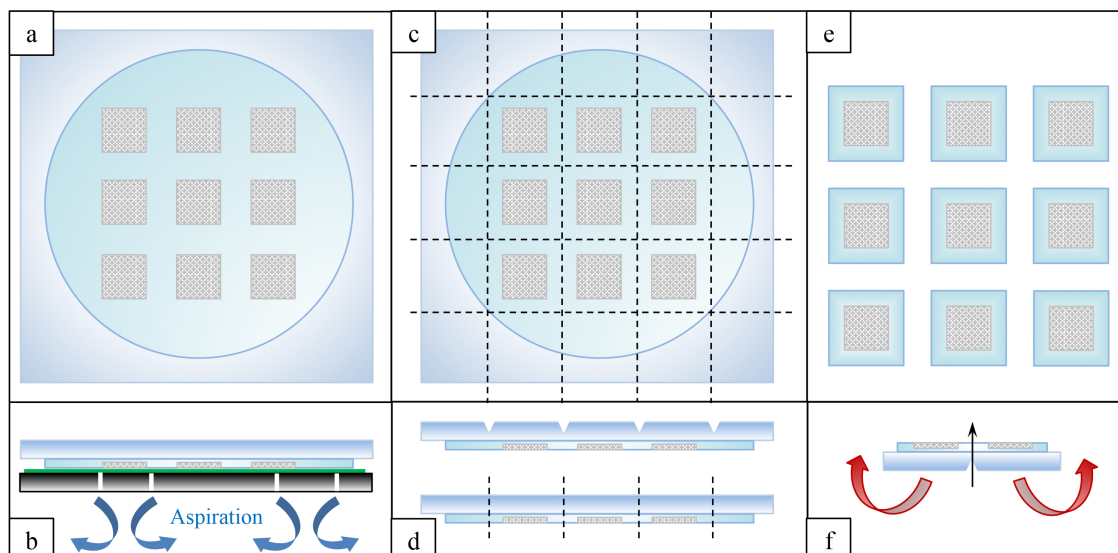


Figure 5.17 – Découpage de substrats avec des motifs en Ormocomp au scribeur

La roulette du scribeur trace ensuite les lignes programmées sur le substrat avec une certaine force et donc une certaine profondeur (préalablement réglée par l'utilisateur) (Fi-

gure 5.17-c). Ces lignes génèrent des entailles à la surface du verre, ce qui crée une amorce de rupture (Figure 5.17-d). Ensuite, en appliquant des forces de flexion de chaque côté de l'entaille (Figure 5.17-f), le verre se casse par clivage, en suivant la ligne tracée par la roulette de la machine.

Afin de valider le protocole de découpage établi, différents tests ont été entrepris et des vérifications ont été effectuées sur les échantillons ainsi créés. Le premier test a consisté à faire l'entaille du côté de l'Ormocomp avant le clivage et le second, à entailler du côté du substrat en verre (Figure 5.18).

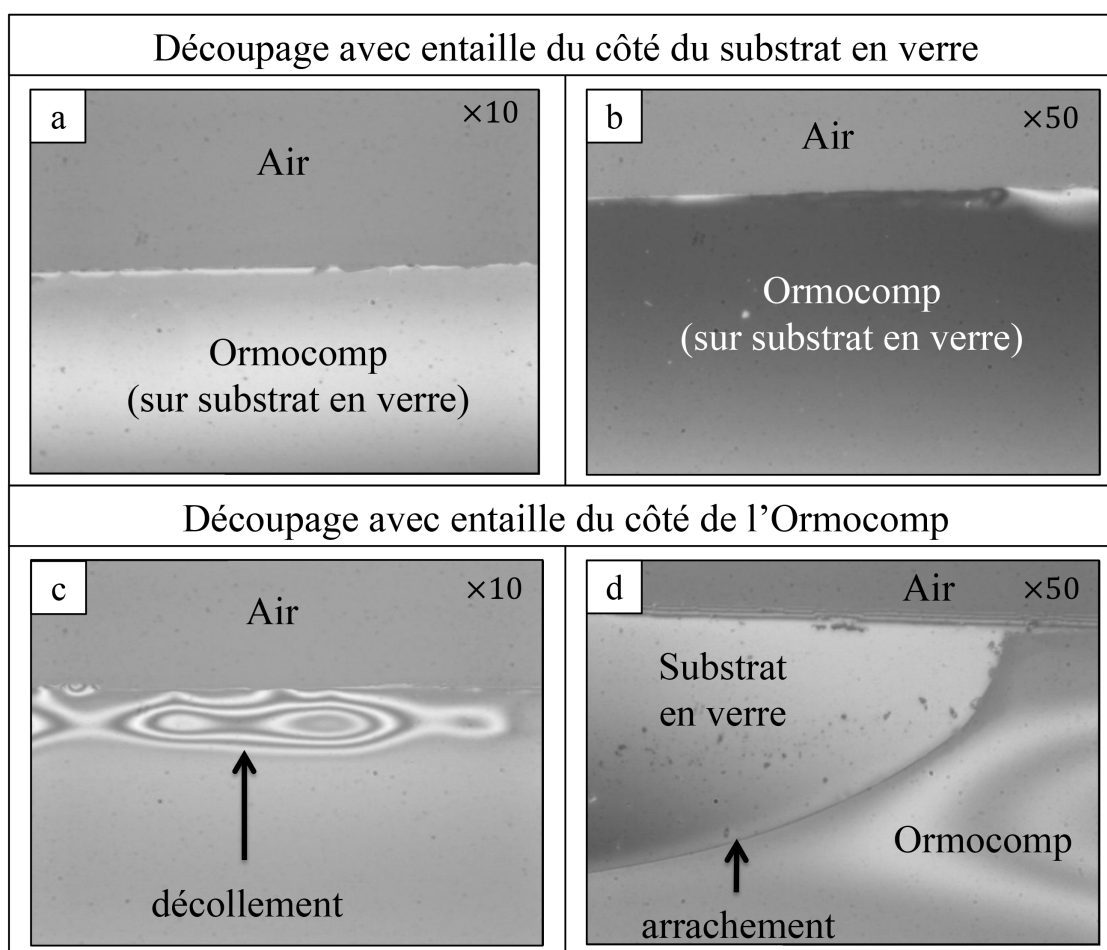


Figure 5.18 – Observations des découpages d'Ormocomp au microscope interférométrique (vues de dessus)

Les images a et b de la Figure 5.18 montrent un découpage bien net aussi bien du verre que de l'Ormocomp, lorsque l'entaille est appliquée du côté du verre. Comme l'Ormocomp adhère bien à son substrat, lors du clivage, l'amorce de rupture faite dans le verre se propage non seulement dans le substrat, mais également dans l'Ormocomp qui se clive à son tour. La couche d'Ormocomp se découpe correctement, de manière similaire au verre. Cela est dû au fait que l'Ormocomp possède des propriétés proches de celles du verre, grâce à ses qualités de matériau hybride organique-inorganique.

En revanche, lorsque l'entaille est effectuée du côté de l'Ormocomp, la même qualité de découpe n'est pas obtenue aux bords des échantillons. Ces observations mettent en évidence les défauts créés par le découpage. Sur la Figure 5.18-c, des franges d'interférences apparaissent au bord, traduisant une surface non plane. De l'air est probablement présent entre le substrat et l'Ormocomp, ce qui se traduit par un décollement du matériau. Sur la Figure 5.18-d, il y a absence de matériau sur le substrat en verre. L'Ormocomp s'est arraché du substrat lors de la découpe. La roulette doit appliquer sur l'Ormocomp des forces de friction supérieures aux forces d'adhésion, ce qui provoque un décollement du matériau lors de son passage. De plus, au moment du clivage, l'amorce de rupture étant dans l'Ormocomp, celle-ci se propage vers le substrat en verre. En appliquant les forces de flexion de part et d'autre de l'échantillon, l'Ormocomp est contraint à des tensions de chaque côté de l'entaille, s'étire et se craque au niveau de l'amorce.

Au final, seule la solution d'effectuer les entailles directement sur le substrat en verre à l'aide du scribe, puis de cliver, a été retenue pour notre fabrication d'EODs en petites séries. Cette technique sera également utilisée pour la fabrication de guides d'onde, pour lesquels l'entrée du guide doit se trouver en bordure de l'échantillon pour pouvoir y injecter la lumière.

## I.6 Films d'Ormocomp

L'objectif de cette partie de l'étude est de fabriquer des films d'Ormocomp contenant des EODs et pouvant ensuite être appliqués sur tout élément difficile à intégrer dans notre machine servant à la réplique : élément avec une surface non plane (lentille) ou de forme complexe (prisme). Cela permet de diminuer le prix (car moins de composants), le nombre de surfaces réfléchissantes (augmentation de l'efficacité énergétique en diminuant les pertes de Fresnel) et l'encombrement stérique d'un montage optique, par couplage direct d'un EOD sur un composant optique. Dans nos précédentes études, les recopies sont effectuées sur des surfaces planes. En effet, il n'est pas possible d'écrire directement au phototraceur sur des surfaces courbes ou dépassant le champ de focalisation de la machine. Seuls des substrats plans peuvent être utilisés. De plus, il n'est pas possible de faire un moulage dans l'Ormocomp directement sur une surface courbée, les supports étant supposés parallèles pendant le pressage. C'est pourquoi la fabrication de films a été introduite, afin de les adapter à divers types de géométrie de surface.

### I.6.1 Fabrication du sandwich

Pour réaliser un film d'Ormocomp microstructuré, l'idée est d'utiliser le procédé de fabrication mis en place dans le Chapitre 4. Cependant, au lieu d'appliquer un promoteur d'adhérence entre le substrat et l'Ormocomp, il s'agit de faire l'inverse en mettant une couche anti-adhérente afin que le matériau n'adhère pas au substrat, mais puisse en être retiré.

La première étape consiste à fabriquer un sandwich composé de couches superposées de la manière décrite en Figure 5.19. Cela permet de microstructurer le film en Ormocomp par moulage à partir des motifs en photorésine. Le procédé du Chapitre 4 est mis en œuvre pour préparer le moule en photorésine sur lequel est déposée une couche anti-adhérente de PFOTS.

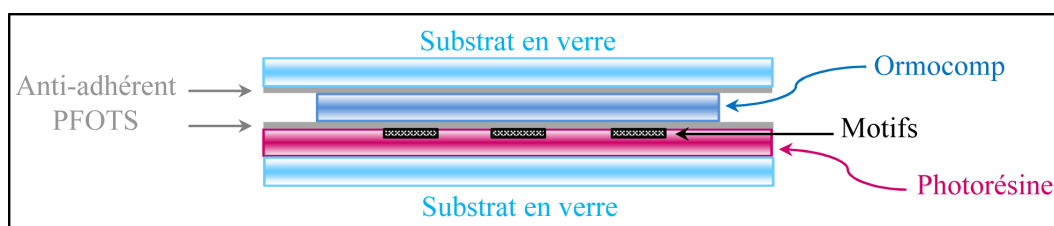


Figure 5.19 – Sandwich Substrat/PFOTS/Ormocomp/PFOTS/Photorésine/Substrat

De même, pour libérer la face non microstructurée du film d'Ormocomp, une couche de PFOTS est également déposée sur le substrat servant au moulage du matériau. Pour des substrats de  $76 \times 76 \text{ mm}^2$ , les dépôts d'une, deux et trois gouttes de formulation photopolymérisable ont été testés pour la création de films d'Ormocomp.

- Les films obtenus à partir d'**une goutte** d'Ormocomp déposée sont fins ( $15\text{-}20 \mu\text{m}$ ), donc fragiles, et difficilement décollables de la photorésine. Des morceaux se détachent lorsqu'on cherche une amorce avec le scalpel. De plus, plongés dans un bain d'acétone, les films gondolent et font des vaguelettes. Ils se cassent facilement dès application d'une force.
- Les films de **trois gouttes** se détachent facilement un en seul morceau et ont une épaisseur de  $50\text{-}60 \mu\text{m}$ . Cependant, ils sont très rigides et se cassent lors de leur manipulation.
- Le compromis des **deux gouttes** est la solution retenue. Le film d'Ormocomp fabriqué est assez épais ( $25\text{-}35 \mu\text{m}$ ) pour être décollé entièrement, mais pas trop rigide, restant ainsi assez malléable pour être manipulé.

### I.6.2 Séparation substrat/Ormocomp

La séparation substrat/Ormocomp est effectuée avec un scalpel mis entre les deux plaques et tourné, afin de soulever le substrat en verre et le séparer de l'Ormocomp (Figure 5.20). Cette opération se fait assez facilement sans y appliquer trop de force. En revanche, la séparation entre la photorésine et l'Ormocomp est plus délicate.

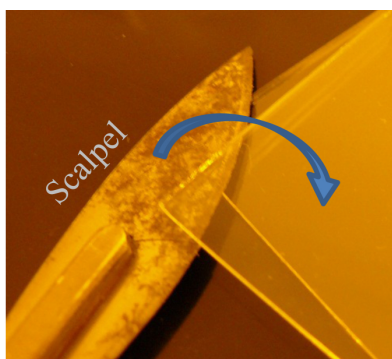


Figure 5.20 – Séparation du substrat en verre et de l'Ormocomp

À ce stade de la fabrication, il est possible de faire une post-cuisson de l'Ormocomp à  $150^\circ\text{C}$  pendant 3 h au four. Cette étape rend le film d'Ormocomp plus résistant, il acquiert alors ses propriétés mécaniques optimales. Le film obtenu est plus souple et surtout plus résistant. Cela permet de diminuer les tensions accumulées à l'intérieur du film lors de

la polymérisation. En effet, la post-cuisson permet aux chaînes polymères de se relaxer, tout en poursuivant la polymérisation des monomères restants. Sinon, la post-cuisson peut avoir lieu lorsque le film est appliqué sur le composant optique choisi, ce qui permet en plus d'augmenter l'adhésion entre le film et son substrat.

### I.6.3 Séparation photorésine/Ormocomp

Malgré la couche de PFOTS entre les deux matériaux, en pratique, il est difficile de séparer les deux matériaux, photorésine et Ormocomp. Un bain de solvant (acétone par exemple) permettrait de détacher le film de la photorésine sans force, "en douceur", mais cela ramollit le film qui devient très fragile, puis se casse. L'idée retenue est de verser de l'acétone goutte par goutte avec une pissette, pour retirer la photorésine autour de la zone d'Ormocomp, sans endommager l'Ormocomp (Figure 5.21).

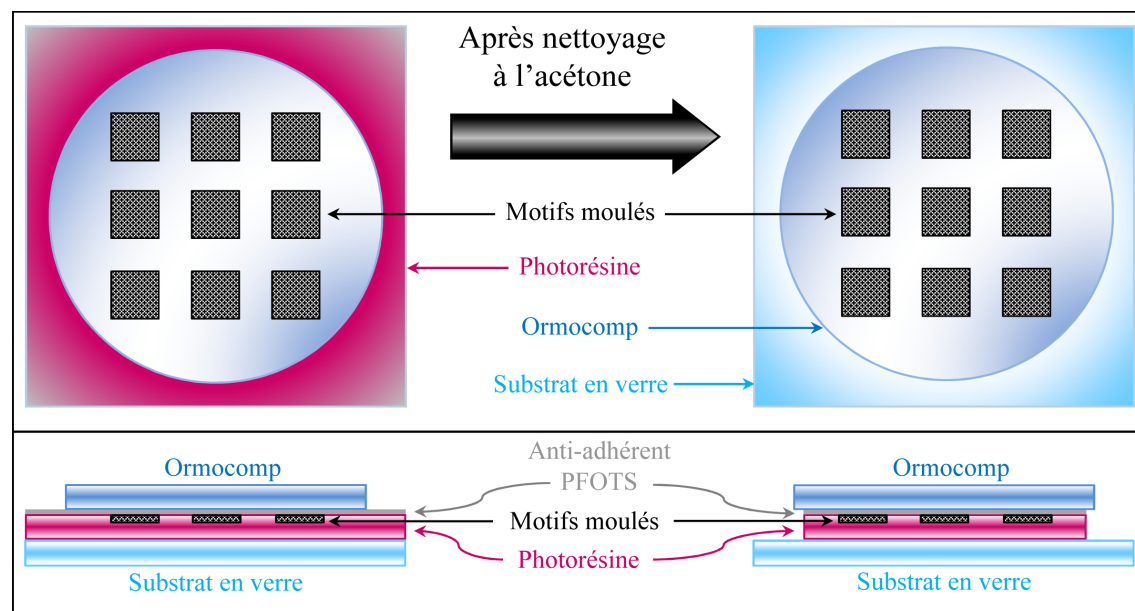


Figure 5.21 – Dissolution de la photorésine par l'acétone et décollage de l'Ormocomp au bord

Par nettoyage à l'acétone aux bords de la goutte d'Ormocomp, la photorésine est dissoute, ce qui permet d'avoir des endroits où le film d'Ormocomp devient accessible. Cela facilite l'introduction du scalpel entre l'Ormocomp et le substrat. Il faut alors chercher un point de décollage du film d'Ormocomp (Figure 5.22), ce qui est délicat, le bord de l'Ormocomp ayant tendance à se casser sous l'action du scalpel.

Le film est assez résistant pour permettre de soulever une petite partie et de le tenir ensuite entre les doigts. La fin du décollage s'effectue lentement à la main (Figure 5.23), en tirant le film sans appliquer de force, pour ne pas le casser. La vitesse du décollage est déterminée empiriquement selon la tension exercée par le manipulateur. À noter qu'il existe des machines conçues pour ce type de besoin, mais nous n'en disposons pas au laboratoire. Par conséquent, ces expériences sont, dans un premier temps, menées pour montrer la faisabilité de fabrication de films en Ormocomp à partir du procédé proposé et selon les moyens disponibles.



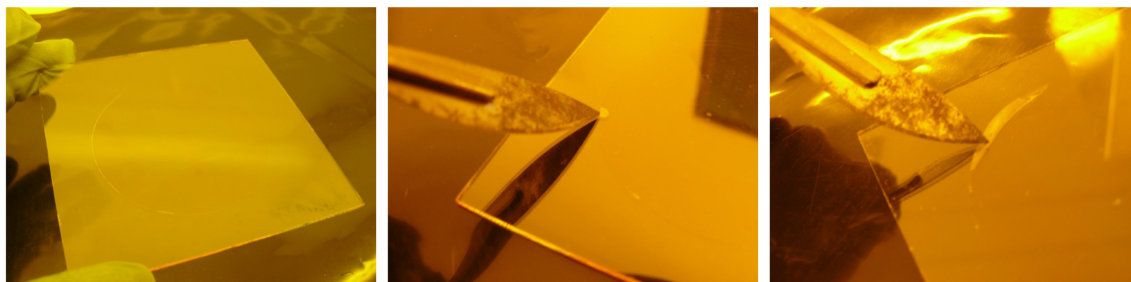


Figure 5.22 – Décollement du film avec la pointe du scalpel

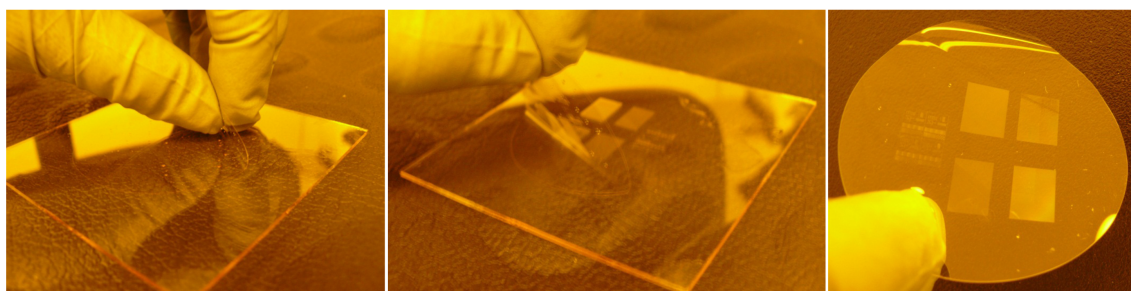


Figure 5.23 – Décollement du film d’Ormocomp à la main (gauche : prise en main du film, milieu : décollement du film, droite : film d’Ormocomp libre et microstructuré)

#### I.6.4 Nettoyage du film d’Ormocomp

Quelques difficultés sont survenues lors du nettoyage du film d’Ormocomp. Les films sont tout d’abord nettoyés à l’acétone, ce qui permet de retirer tout résidu de photorésine. Cependant, lors du séchage à l’air comprimé, le film trop souple et fragile se déchire sous la pression de l’air. En tenant le film par une pince, il se plie sous l’action du jet d’air de la soufflette. Une autre idée développée est de laisser sécher le film à l’air ambiant. L’acétone s’évapore vite à température ambiante, mais laisse des traces. La troisième technique, celle retenue, consiste à sécher le film entre deux serviettes (type “salle blanche”, c’est-à-dire ne laissant pas de microfibre). Après nettoyage à l’acétone, pour que le film ne se courbe pas, il est préférable de poser une plaque de verre (de surface plus grande que celle du film) avec un poids par-dessus (sans plaque de verre, le film prend la forme du poids).

#### I.6.5 Film d’Ormocomp sur lentille

Pour que le film d’Ormocomp adhère à la lentille, un agent couplant liquide est déposé au centre de la lentille, sur lequel est positionné le film. Ensuite, un jet d’air est envoyé suivant un mouvement en spirale, partant du centre et allant vers l’extérieur du film. Cela permet d’expulser le liquide couplant vers l’extérieur, entre la lentille et le film, afin de n’y laisser qu’une très fine couche assurant ainsi l’adhésion du matériau sur son substrat. L’optimisation des paramètres du jet d’air correspond à un compromis. Celui-ci ne doit pas être trop fort, ce qui endommagerait et casserait le film ou le déplacerait en le décentrant de la lentille, mais assez puissant pour permettre l’expulsion du liquide. Deux agents couplants ont été testés : l’isopropanol et l’eau.

• Le 1<sup>er</sup> test a été effectué en mettant une **goutte d'isopropanol** sur la lentille et en posant le film dessus. Le point positif est que l'isopropanol s'évapore relativement vite, mais ne présente pas une capillarité adéquate avec le film d'Ormocomp. Le lendemain de ce test, l'isopropanol s'était évaporé et le film n'avait adhéré à la lentille qu'en son centre.

• Le 2<sup>ème</sup> test avec une **goutte d'eau** comme couplant a mieux fonctionné et donné de meilleurs résultats. Comme l'eau s'évapore moins vite que l'isopropanol dans les conditions usuelles, cela permet de passer le jet d'air en spirale sur le film de façon plus lente. En effet, avec l'isopropanol, il faut finir le mouvement en spirale avant évaporation de tout le liquide. Ce test concluant a permis d'obtenir un système composé d'un film d'Ormocomp accolé à une lentille (Figure 5.24). À noter que la lentille utilisée présente une surface plane et une autre convexe, et que le film a été déposé sur celle qui est plane.

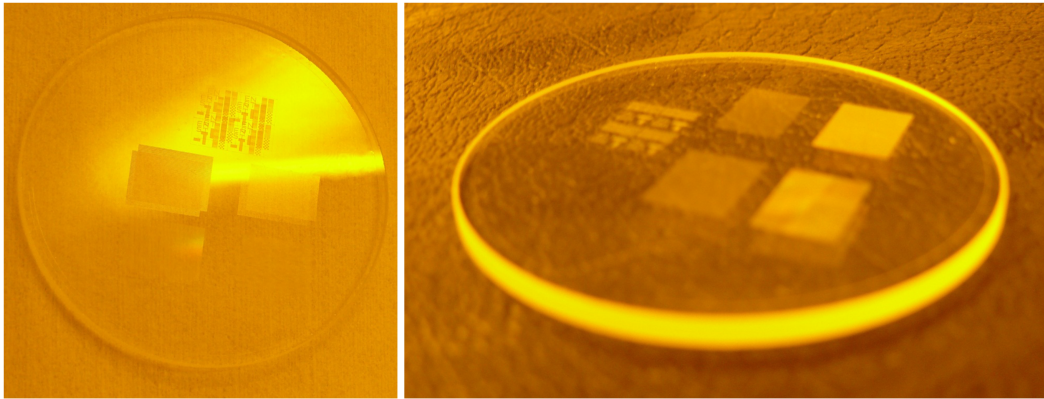


Figure 5.24 – Film d'Ormocomp sur lentille (vues de dessus et de côté)

## Conclusion & Perspectives

La création de films d'EODs en Ormocomp, positionnés sur une lentille, est donc démontrée au travers des différents tests effectués au laboratoire, selon le procédé mis en place au Chapitre 4 et le matériel mis à disposition. Il faut maintenant caractériser la fonctionnalité du système de couplage EODs/lentille réalisé, pour savoir s'il y a eu déformation du film lors de son application sur la lentille ou si les EODs remplissent bien leur rôle et génèrent la figure de diffraction voulue. À l'œil nu, l'image restituée est bien celle souhaitée, mais une étude plus poussée est nécessaire pour valider complètement le procédé. En effet, des problèmes de distorsion peuvent apparaître lorsqu'un film est plaqué sur une surface courbe. Cependant, la courbure est faible devant les dimensions de la lentille, par exemple. Cela peut être pré-compensé dans le calcul de génération de l'image à insoler.

## II Autres applications : fabrication de guides d'onde optiques

Dans cette partie portant sur une application en optique guidée, les détails sur le principe des guides d'onde pouvant se trouver à la référence [6] ne sont volontairement pas expliciter, est seulement décrite une brève explication. En outre, la fabrication de guides d'onde en ORMOCER®s selon notre procédé mis en place est expliquée de façon plus précise, à chaque étape d'avancement.



## II.1 Description des guides d'onde

### II.1.1 Les guides d'onde

Un guide d'onde est une structure qui permet la propagation de la lumière dans la direction souhaitée en la confinant. Il est principalement constitué d'un cœur et d'une gaine. Une différence (saut d'indice) ou un gradient d'indice de réfraction doit exister entre ces deux parties pour que la lumière soit confinée à l'intérieur du cœur, sans traverser la gaine. Le confinement de l'onde optique s'effectue par des réflexions totales successives à chaque interface cœur/gaine pour le cas de guides d'onde multimodes. Pour les guides monomodes, le modèle est plus complexe, mais le principe général reste le même. Une schématisation simplifiée du principe se trouve en Figure 5.25, plus de détails sur les guides d'onde peuvent se trouver à la référence [6].

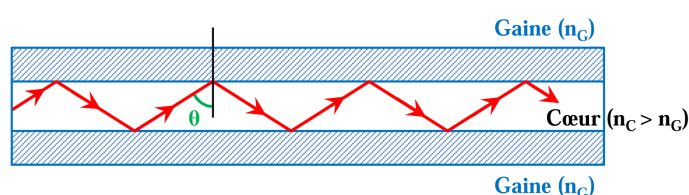


Figure 5.25 – Principe général de fonctionnement d'un guide d'onde

Pour confiner la lumière, une des conditions à respecter est que  $n_C > n_G$ , condition définie par la loi de Snell/Descartes :  $n_C \cdot \sin(\theta_C) = n_G \cdot \sin(\theta_G)$ , avec  $n_C$  et  $n_G$  les indices de réfraction,  $\theta_C$  et  $\theta_G$  les angles de réfraction, du cœur et de la gaine respectivement [6]. De plus, l'angle d'entrée de la lumière doit respecter certaines conditions en fonction des interfaces air/cœur et cœur/gaine décrites dans la référence [6].

### II.1.2 Types de guides d'onde

Selon les applications visées et les matériaux de fabrication choisis, différentes configurations de structures pour les guides d'onde peuvent être utilisées (Figure 5.26) :

- formes : rectangulaires, circulaires...
- position : guides enterrés, en surface...

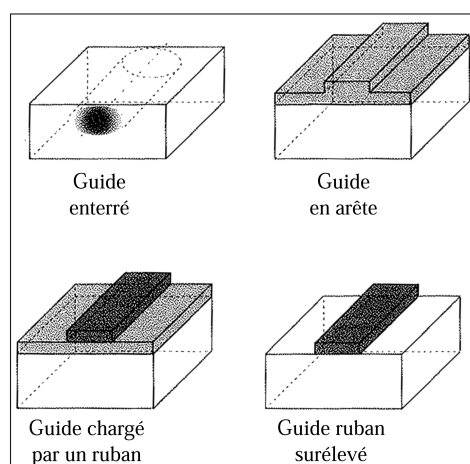


Figure 5.26 – Différentes structures de guides d'onde [7]

### II.1.3 Les matériaux de l'étude

Les matériaux utilisés dans cette étude sont issus de la famille des ORMOCER®s : l'Ormocore et l'Ormoclad [8, 9]. Ce sont des matériaux spécialement conçus pour être utilisés respectivement en tant que cœur et gaine pour la fabrication de guides d'onde, correspondant à de faibles pertes optiques (Figure 5.27).

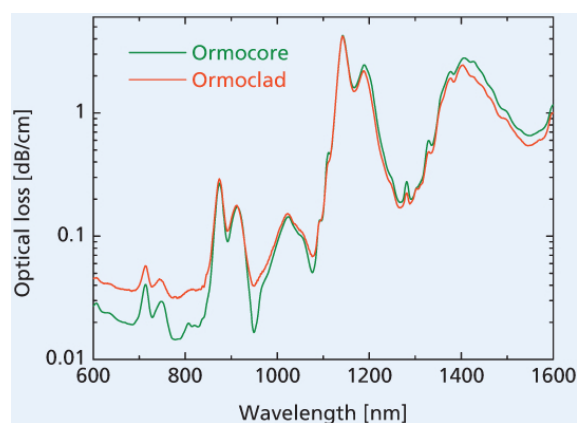


Figure 5.27 – Pertes optiques de l'Ormocore et l'Ormoclad [9]

Cela s'explique par le fait que ce sont des matériaux très transparents (Figure 5.28), dans les domaines du visible et de l'infrarouge.

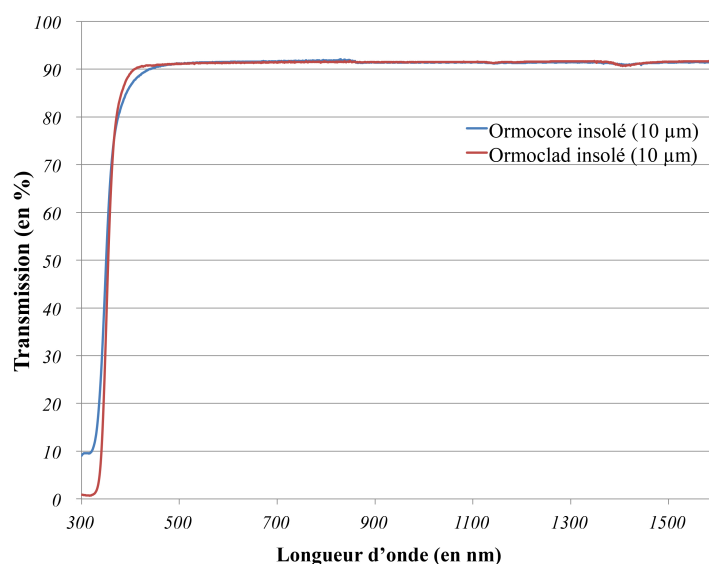


Figure 5.28 – Spectres en transmission mesurés pour l'Ormocore et l'Ormoclad

Ils présentent une différence d'indice de réfraction assez élevée, ce qui est intéressant pour le bon confinement de la lumière (par exemple  $\Delta n = 2.10^{-2}$  à 635 nm). De plus, en mélangeant les deux matériaux dans les proportions appropriées, il est possible d'obtenir un matériau avec un indice de réfraction adapté à une application particulière (Figure 5.29). Leur mise en œuvre s'effectue de la même manière que pour l'Ormocomp. Le protocole de fabrication établi au Chapitre 4 est appliqué dans cette partie du projet.

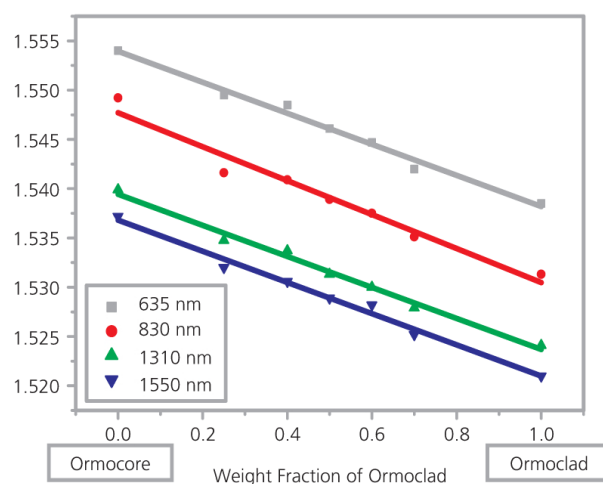


Figure 5.29 – Fraction massique du mélange Ormocore/Ormoclad pour obtenir l'indice de réfraction souhaité [9]

Les guides fabriqués dans l'étude sont des guides monomodes de faibles dimensions, de section  $4 \times 10 \mu\text{m}^2$  sur une longueur de 3 cm.

## II.2 Conception de guides sur ADS

Pour cette application, le procédé de moulage de la photorésine vers l'Ormocomp est utilisé pour créer la microstructure du cœur des guides d'onde. Pour cela, les schémas des guides ont été directement dessinés à l'échelle réelle à l'aide d'un logiciel informatique. Les avantages du logiciel "Advanced Design System" (ADS) sont mis à profit pour dessiner les schémas des guides d'onde à fabriquer avec une bonne résolution, à partir d'un large choix de formes prédéfinies. C'est un logiciel servant initialement à concevoir des circuits électroniques. Il permet la création de fichiers en PostScript, convertis ensuite en image "pbm" ou "pgm", format adapté au système de pilotage du phototraceur. Avec cette technique, l'objectif de conserver la meilleure résolution de l'image, de sa conception à l'insolation dans le matériau, est respecté.

## II.3 Procédé de fabrication et matériaux utilisés : description, avantages, inconvénients

### II.3.1 Mise en œuvre de la photorésine

Après obtention du fichier image des guides, le motif est insolé sur la photorésine. Pour ce type d'application, la photorésine choisie (MICROPOSIT™ S1828) est celle ayant la viscosité la plus élevée et permettant d'atteindre les épaisseurs souhaitées. Les paramètres de la tournette sont programmés de la manière suivante :

- **accélération** : 1500 tr/min/s ;
- **vitesse** : 2000 tr/min ;
- **temps** : 40 s.

Conduisant à une couche assez épaisse d'environ  $4 \mu\text{m}$  (vitesse pas trop élevée) et uniforme (vitesse assez élevée), ils correspondent à un compromis permettant d'obtenir

un dépôt de bonne qualité pour la microstructuration d'une empreinte de guide d'onde. L'épaisseur du guide doit ici atteindre au moins  $4\text{ }\mu\text{m}$ , pour pouvoir guider la lumière. Cette taille est définie par le mode de propagation. Si elle est trop faible, le guide ne remplit plus son rôle de confinement.

La fabrication se porte sur des guides d'onde dont la section fait  $10\text{ }\mu\text{m}$  de largeur et  $4\text{ }\mu\text{m}$  de hauteur, pour une longueur de  $3\text{ cm}$ . Différents tests ont été effectués, afin d'obtenir ces dimensions. Pour cela, le temps d'insolation, ainsi que celui du développement ont été optimisés, afin de s'adapter aux épaisseurs plus élevées que celles utilisées précédemment avec les EODs.

• **1<sup>er</sup> test : 1,5 s d'insolation et 2 min de développement**

Avec 1,5 s d'insolation et 2 min de développement, la largeur du guide en photorésine ( $10,6\text{ }\mu\text{m}$ ) est proche de celle visée ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) (Figure 5.30). Par contre, la profondeur de gravure obtenue ( $1,4\text{ }\mu\text{m}$ ) est plus faible que celle souhaitée ( $4\text{ }\mu\text{m}$ ).

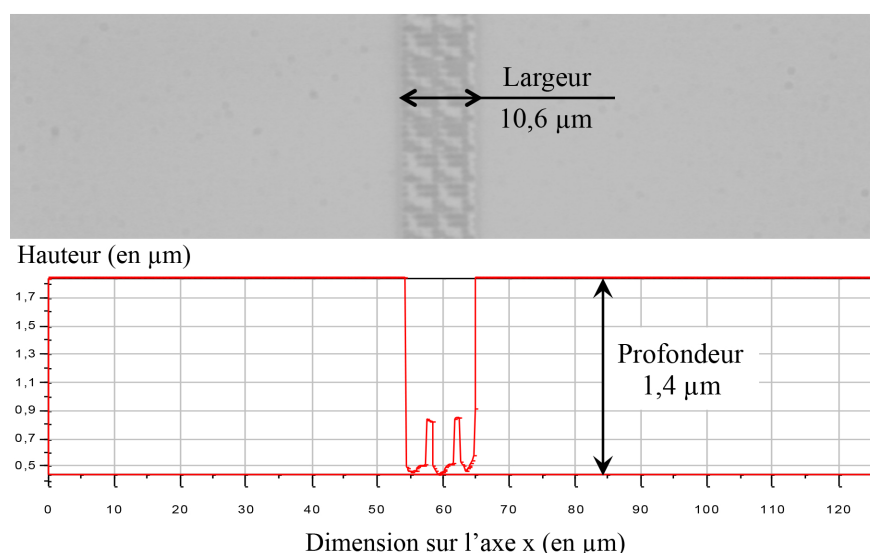


Figure 5.30 – Guide en photorésine S1828 obtenu après 1,5 s d'insolation et 2 min de développement

La gravure de la photorésine n'est pas réalisée jusqu'au substrat en verre. Pour y remédier, l'échantillon est replongé dans le bain de développement pendant 3 min.

• **2<sup>ème</sup> test : 1,5 s d'insolation et 2 min + 3 min de développement**

En développant l'échantillon du 1<sup>er</sup> test (1,5 s d'insolation et 2 min de développement) pendant 3 min supplémentaires, la profondeur de gravure augmente ( $2,7\text{ }\mu\text{m}$ ) mais n'atteint toujours pas celle désirée ( $4\text{ }\mu\text{m}$ ) (Figure 5.31).

D'autre part, on remarque qu'en élevant le temps de développement, la largeur augmente également. Afin d'éviter d'élargir davantage l'empreinte du guide dans la photorésine par un temps de développement plus long, l'idée est d'augmenter le temps d'insolation.

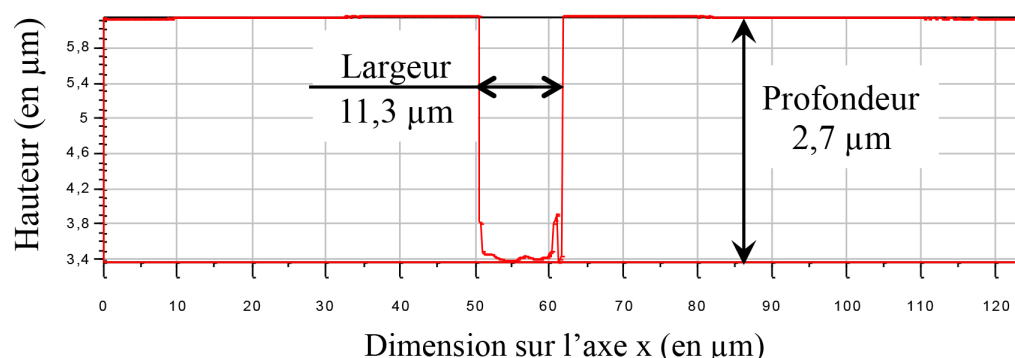


Figure 5.31 – Guide en photorésine S1828 obtenu après 1,5 s d’insolation et 2 min + 3 min de développement en plus

• **3<sup>ème</sup> test : 3,9 s d’insolation et 5 min de développement**

Différents temps d’insolation ont été testés avec un développement de 5 min. Le temps maximal autorisé par le phototraceur de 3,9 s permet de graver la photorésine jusqu’au substrat (Figure 5.32). La profondeur de gravure dans la photorésine est dans ces conditions de 3,9  $\mu\text{m}$ , ce qui augmente légèrement sa largeur (11,9  $\mu\text{m}$ ).

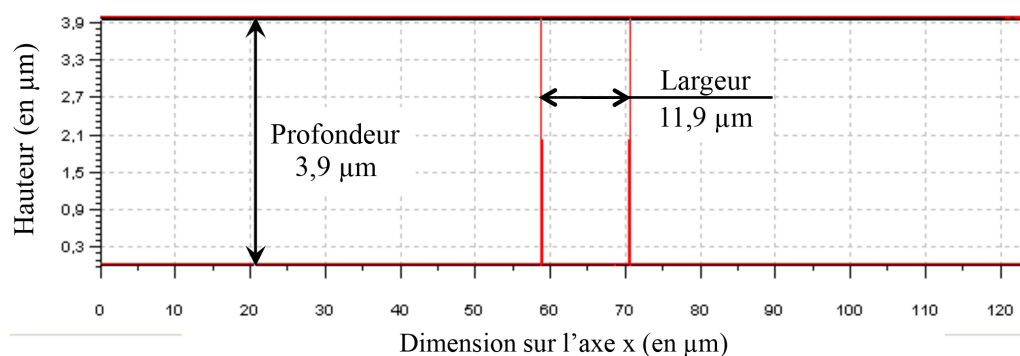


Figure 5.32 – Guide en photorésine S1828 obtenu après 3,9 s d’insolation et 5 min de développement

À noter que pour fabriquer un guide dont la largeur serait exactement de 10  $\mu\text{m}$ , il est possible de modifier les dimensions du schéma de l’image à insoler, en diminuant la largeur par exemple.

La profondeur de champ du phototraceur correspondant à une mise au point limitée est d’environ 2,5  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, lorsque la profondeur gravée dans la photorésine est supérieure, soit 4  $\mu\text{m}$  dans notre cas, la gravure ne s’effectue pas de façon bien nette. Les flancs creusés ne sont pas parfaitement droits et n’ont pas la dimension donnée en consigne, ils s’élargissent lorsque le temps d’insolation augmente. C’est l’effet de proximité. Pour atteindre la dimension souhaitée, cela peut être compensé lors du dimensionnement de l’image à insoler, en diminuant la valeur de sa largeur par exemple.

### II.3.2 Moulage dans les ORMOCER®s

Pour ces premiers tests, le moulage a été effectué dans l'Ormocomp pour valider le procédé de transfert avec une épaisseur de plusieurs micromètres (Figure 5.33).

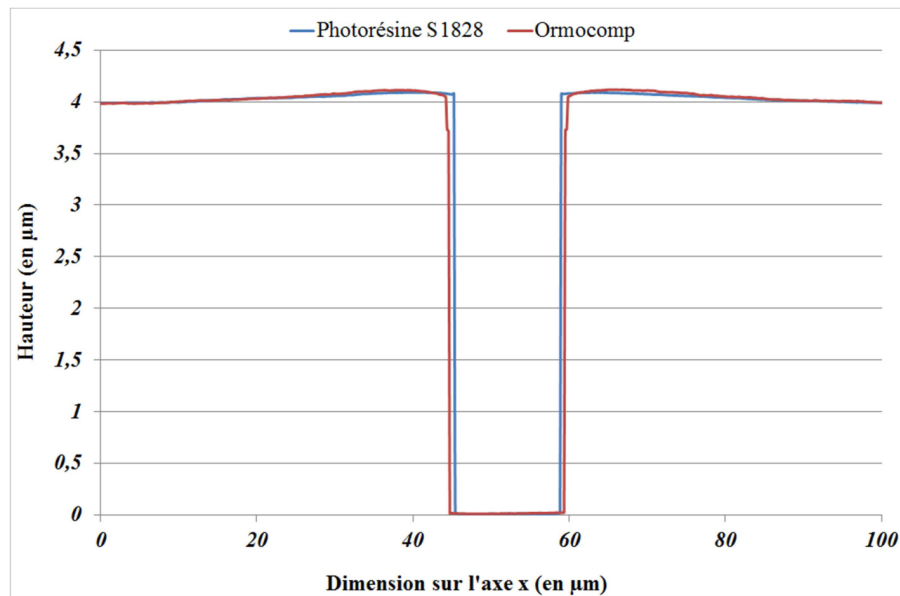


Figure 5.33 – Validation du procédé de fabrication de guide par moulage de la photorésine dans l'Ormocomp

En plus des tests de faisabilité, la copie en Ormocomp permet également de servir de moule pour effectuer la recopie dans l'Ormoclad et/ou l'Ormocore. Plusieurs configurations sont possibles (Figure 5.34) :

- guides dans l'Ormocore ;
- empreinte du guide dans l'Ormoclad.

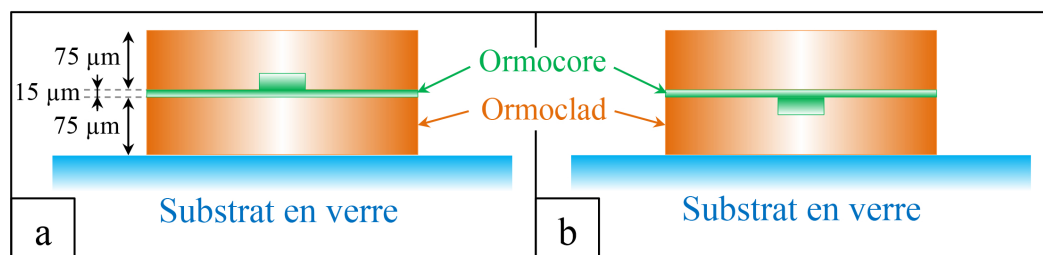


Figure 5.34 – Configurations de guides possibles

L'Ormocore et l'Ormoclad peuvent être soit moulés avec un substrat en verre recouvert de PFOTS, soient déposés par spin-coating [9]. Les deux techniques ayant été testées dans l'étude, c'est celle du moulage qui fonctionne le mieux.

• **Moulage** : Cette technique de fabrication permet d'obtenir une couche épaisse de quelques micromètres et uniforme sur toute la surface. Cela permet ainsi d'avoir une couche qui polymérise de façon homogène dans toute sa hauteur.

• **Tournette** : Lorsque l'ORMOCER® est déposé à la tournette, il présente une face directement en contact avec l'air. Par conséquent, il reste toujours une couche superficielle non polymérisée à cause du problème de l'inhibition par l'oxygène. Ce phénomène n'est pas homogène et ne génère pas une épaisseur uniforme.

Par conséquent dans toute la suite de ce mémoire, la fabrication par moulage est effectuée selon les étapes suivantes, la structure du guide étant celle présentée en Figure 5.34-a :

1. Nettoyage du substrat en verre et dépôt du promoteur d'adhérence HMNP-12 par spin-coating ;
2. Moulage de la première couche d'Ormoclad avec un substrat en verre sur lequel est déposée une couche d'anti-adhérent à base de PFOTS par spin-coating ;
3. Polymérisation de la première couche d'Ormoclad moulée pendant 5 min et séparation entre l'échantillon et la plaque de verre ;
4. Moulage de la couche d'Ormocore avec le moule en Ormocomp contenant la microstructure des guides, sur lequel a été préalablement déposée une couche anti-adhérente de BGL-GZ-83 ;
5. Polymérisation de la couche d'Ormocore moulée pendant 5 min et séparation entre l'échantillon et le moule en Ormocomp ;
6. Moulage à l'aligneur de masque de la deuxième couche d'Ormoclad à l'aide d'un substrat en verre sur lequel est déposée une couche d'anti-adhérent à base de PFOTS ;
7. Polymérisation de la couche d'Ormoclad moulée pendant 5 min et séparation entre l'échantillon et la plaque de verre ;
8. Post-cuisson de l'échantillon contenant l'ensemble des couches moulées sur le substrat à 150°C pendant 3 h.

Toutes ces opérations de moulage et d'insolation sont effectuées successivement à l'aligneur de masque.

### II.3.3 Découpage des bords de l'échantillon

Pour pouvoir injecter de la lumière dans les guides d'onde, les extrémités de ceux-ci doivent se trouver en bord d'échantillon. Comme ce n'est pas le cas avec notre procédé de fabrication qui place le motif au centre du substrat (Figure 5.35-a), la technique de découpage des substrats avec Ormocomp (décrite dans la partie I.5.2) est utilisée pour y remédier (Figure 5.35-b et c).

Le découpage est suivi d'une étape de polissage, afin d'obtenir une surface bien propre, plane et lisse, ce qui facilite l'injection de la lumière. Pour cela, une polisseuse munie de disques contenant des grains de tailles différentes est utilisée. Le polissage débute avec le disque aux grains les plus gros et finit avec celui aux grains les plus fins, en passant par ceux de tailles intermédiaires. Il génère ainsi une surface d'entrée de guide de bonne qualité et fonctionnelle, adaptée à l'injection de lumière.



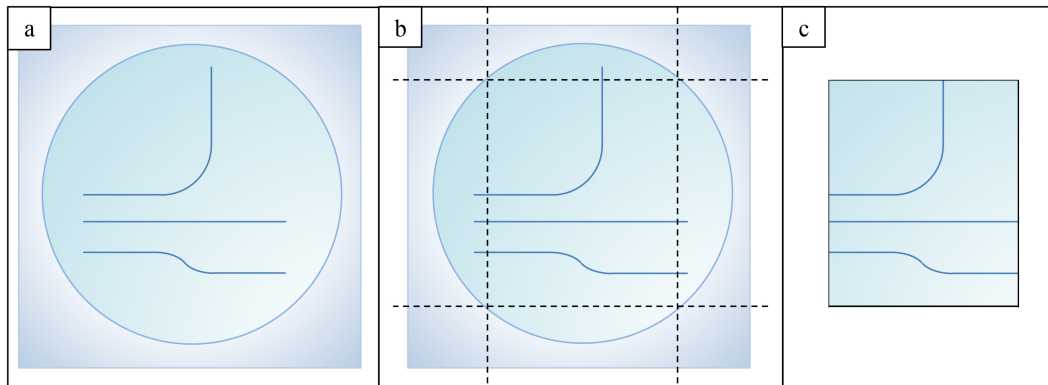


Figure 5.35 – Schémas de découpage des guides d'onde

### Bilan et perspectives

Le procédé de moulage de guides d'onde en ORMOCER<sup>®</sup>s est validé d'un point de vue structurel (Figure 5.36). La caractérisation fonctionnelle avec des tests d'injection n'a pas pu être effectuée, faute de temps.

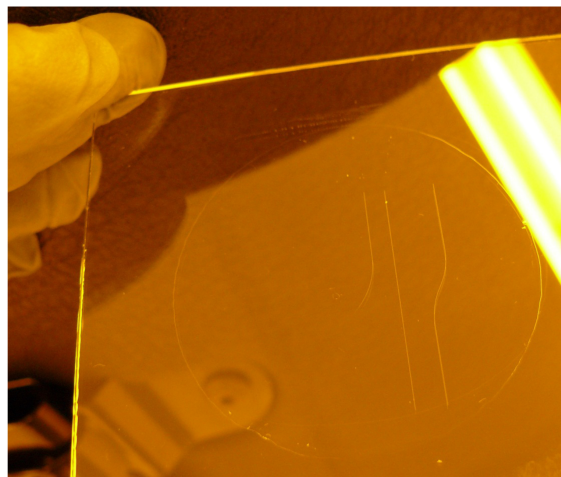


Figure 5.36 – Guides moulés en ORMOCER<sup>®</sup> avant découpage

## II.4 Réalisation de guides sur circuits imprimés

Depuis plusieurs décennies, les circuits imprimés ont fait leurs preuves dans l'électronique intégrée. Malgré leurs performances, ils présentent tout de même certaines limites, notamment aux niveaux des entrées et sorties des données qui constituent souvent le point critique des cartes les plus performantes. Pour remédier à cela, une solution serait de combiner les guides d'onde optiques aux circuits électroniques.

Notre idée pour tester la faisabilité de cette approche est de mouler des guides d'onde sur des circuits imprimés provenant du Département Micro-onde de Télécom Bretagne, conçus et fabriqués au sein de l'école. Le protocole est le même que pour les guides, mais il n'est pas utile d'appliquer de promoteur d'adhésion entre le plastique et l'ORMOCER<sup>®</sup>.

Les ORMOCER<sup>®</sup>s adhèrent directement aux matières plastiques et céramiques. Cette fabrication peut ensuite servir à coupler le guidage optique avec celui électronique grâce à un transfert de signaux entre les deux couches (optique et électronique).

### III Réalisation d'expériences annexes

Le procédé de moulage requiert un certain nombre d'étapes pouvant nuire à une fabrication rapide d'EODs en Ormocomp. En effet, il faut tout d'abord fabriquer un EOD en photorésine, puis préparer les échantillons pour la recopie. Pour remédier à ce long temps de manipulation, une autre technique a été envisagée. Celle-ci se rapproche de celle de la microstructuration de la photorésine par écriture directe au phototraceur, mais en étant adaptée aux ORMOCER<sup>®</sup>s. Ma contribution dans cette partie a reposé sur le savoir-faire des ORMOCER<sup>®</sup> en termes de préparation des échantillons, développement et post-traitements des matériaux.

#### III.1 Écriture directe de motifs dans l'Ormocomp

Le phototraceur utilisé pour microstructurer la photorésine n'est pas utilisable avec l'Ormocomp qui n'est pas photosensible à 436 nm, longueur d'onde de travail de cet appareil. Pour contourner ce problème, un autre phototraceur (Figure 5.37) a été conçu et mis au point au sein du laboratoire. Il fait l'objet de deux thèses rédigées au Département Optique [1, 10]. Basé sur le même principe que le phototraceur LCD, il fonctionne dans l'UV et est donc adapté à la photostructuration directe des ORMOCER<sup>®</sup>s.

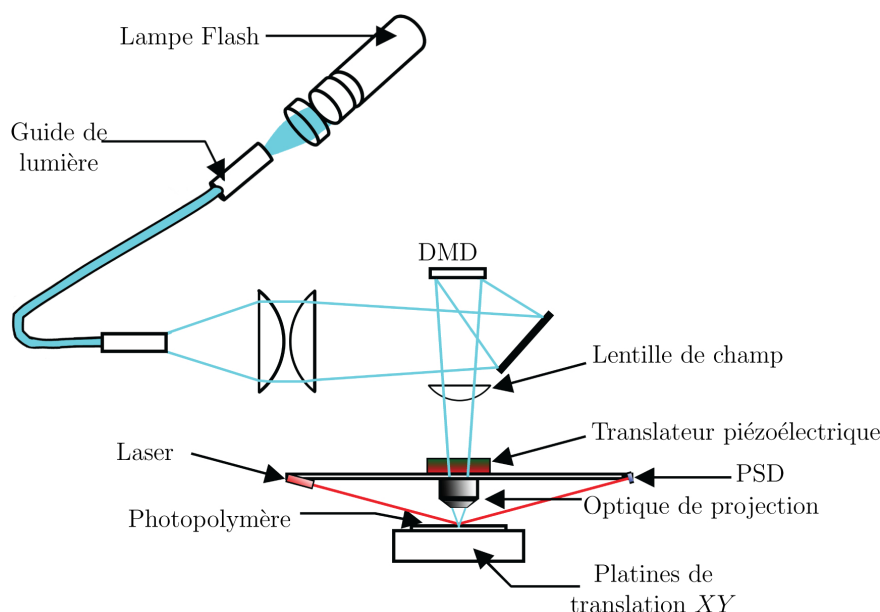


Figure 5.37 – Phototraceur DMD massivement parallèle fonctionnant à 365 nm [1]

Le nouveau phototraceur utilise un micro-afficheur DMD (Digital Micromirror Device, Figure 5.38) à la place de l'écran LCD qui ne supporte pas les longueurs d'onde de l'UV, les cristaux liquides s'endommageant par les photons de cette partie du spectre. L'avantage des miroirs DMD est qu'ils résistent aux UV.

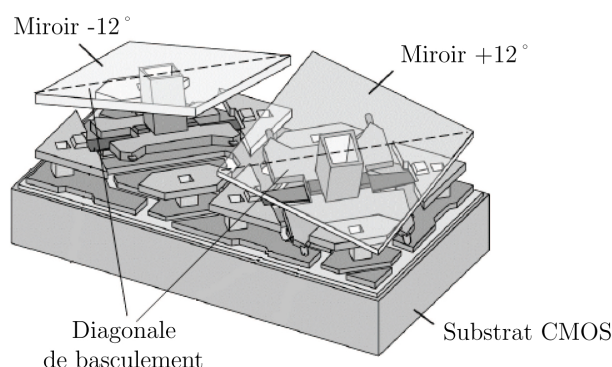


Figure 5.38 – Deux micro-miroirs du DMD pouvant pivoter de  $\pm 12^\circ$  selon la diagonale

Pour l'insolation, la source lumineuse est une lampe flash Xénon émettant sur un large spectre (Figure 5.39). Puisque les ORMOCER®s absorbent à 365 nm, cette longueur d'onde est sélectionnée grâce à un filtre placé à la sortie de la lampe. Cette lampe présente le grand avantage d'être plus efficace en terme de puissance émise, ce qui permet de limiter le temps d'insolation du matériau.

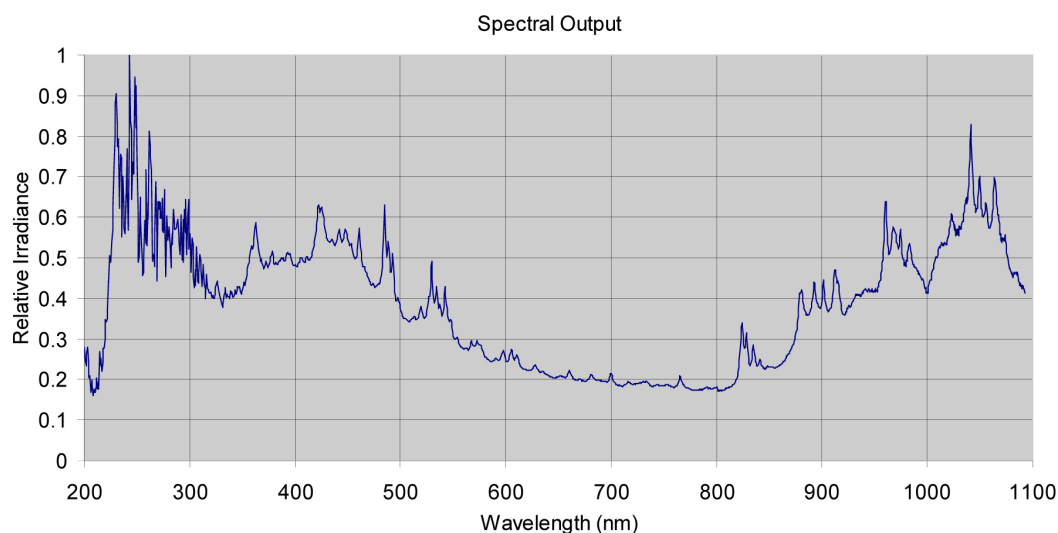


Figure 5.39 – Spectre de la lampe flash Xénon FX 4400 [11]

L'Ormocomp est mis en œuvre avec ce phototraceur DMD de la même façon que pour la photorésine, sauf que ce sont les zones qui reçoivent de la lumière qui polymérisent et qui restent donc sur le substrat. Le protocole est principalement constitué de trois étapes : le dépôt par spin-coating, l'insolation du motif au phototraceur et le développement.

Pour faciliter l'étalement du dépôt de l'Ormocomp, formulation à la base très visqueuse, ce matériau peut être dilué avec les produits adéquats : MaT-1050 et Ormorthin de MicroResist Technology. Les paramètres de dilution sont choisis en fonction de l'épaisseur du dépôt à obtenir. À savoir que l'épaisseur à déposer doit être supérieure à celle polymérisée car, les expériences ne se déroulant pas sous atmosphère inerte, la couche superficielle du matériau est inhibée par l'oxygène, empêchant sa polymérisation sur une épaisseur de  $\pm 300$  nm. La préparation des échantillons est décrite dans les données tech-

niques du produit [3]. Après insolation au phototraceur, l'Ormocomp est développé dans un bain d'Ormodev, puis rincé à l'isopropanol, selon les recommandations du fabricant. On obtient ainsi directement un motif en Ormocomp polymérisé (Figure 5.40). Les premiers tests ont été effectués en insolant un motif test "ENST" et des rectangles pouvant atteindre une épaisseur de 800 nm avec de l'Ormocomp dilué. Enfin, pour apporter au matériau ses propriétés optimales, l'échantillon subit une post-cuisson de 3 h à 150°C, comme celui de l'Ormocomp moulé.



Figure 5.40 – Insolation de l'Ormocomp avec le phototraceur DMD à 365 nm (hauteur du motif : 230 nm)

La faisabilité d'écrire directement dans l'Ormocomp grâce au phototraceur a été démontrée. Une optimisation est nécessaire afin de réaliser des EODs fonctionnels. D'autre part, pour améliorer la résolution des motifs inscrits, cette méthode a été couplée à la photopolymérisation par absorption de deux photons.

### III.2 Microstructuration par photopolymérisation par absorption à deux photons (P2P) couplée au phototraceur DMD

La P2P est une technique de polymérisation reposant sur l'absorption de deux photons pour amorcer une réaction de polymérisation. Cette technique non-linéaire permet de dépasser les limites de la diffraction et donc d'améliorer la résolution des micro- et nanostructures à réaliser. De plus, la non-linéarité de la technique permet de confiner la polymérisation en 3D dans les zones où l'intensité lumineuse dépasse le seuil de la P2P, ce qui permet de limiter fortement le volume polymérisé par focalisation d'impulsions femtosecondes.

#### III.2.1 Principe de la P2P

L'objectif est de provoquer la transition d'un électron de son état fondamental à un niveau excité, avec une énergie  $E_1$ . Au moins deux solutions sont envisageables (Figure 5.41) :

- par absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$ , ayant une énergie  $E_1 = h\nu = hc/\lambda$  et permettant d'induire l'amorçage de la polymérisation ;
- par absorption de deux photons simultanément de longueur d'onde  $2\lambda$  et correspondant à une énergie  $E_{tot} = hc/(2\lambda) + hc/(2\lambda) = hc/\lambda = E_1$ .

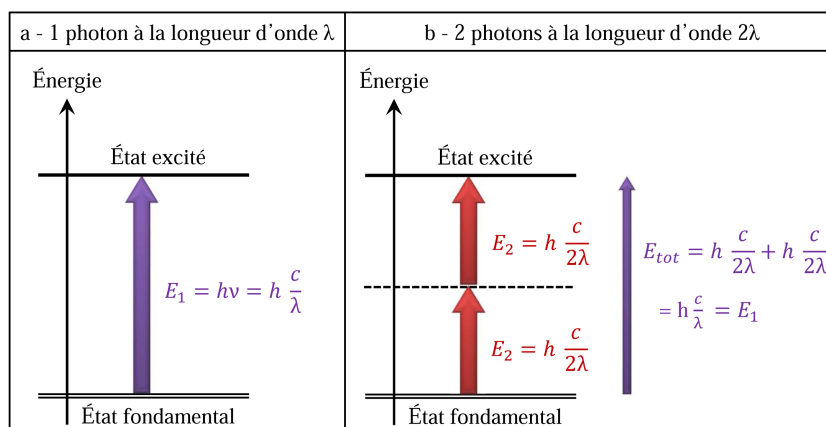


Figure 5.41 – Énergie d'absorption à un photon (a) et à deux photons (b)

Pour provoquer l'absorption de deux photons simultanés, deux montages sont utilisés et souvent couplés.

1. L'augmentation de la densité de photons émise par la source permet d'accroître la probabilité de rencontre entre deux photons et une molécule de colorant (Figure 5.42-a), par l'utilisation de sources laser à impulsion ultra-courte (femtoseconde).
2. La focalisation du faisceau permet d'augmenter la probabilité d'absorption de deux photons dans la zone visée. Pour cela, une lentille concentre les photons dans le plan focal (Figure 5.42-b). Plus l'ouverture du diaphragme est grande, plus la hauteur de focalisation et de concentration des photons est faible. L'intérêt est ici de pouvoir réduire significativement le volume où la densité de photons est très importante et donc la zone à polymériser [12].

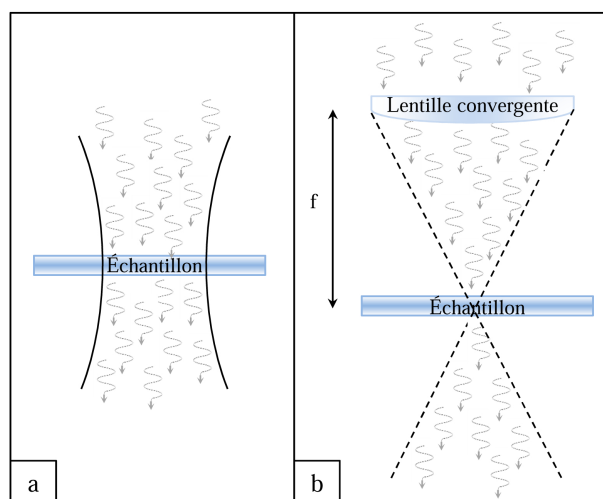


Figure 5.42 – Montage pour polymériser par absorption de deux photons

### III.2.2 Écriture massivement parallèle et P2P

La technique de photolithographie par P2P est très performante en termes de résolution et de capacité à polymériser dans le volume, mais lente car elle écrit point par point,

grâce à un faisceau focalisé, alors que la méthode d'écriture massivement parallèle au phototraceur permet une inscription surfacique et donc plus rapide. C'est pourquoi ces deux techniques ont été combinées (Figure 5.43) pour mettre en commun leurs avantages. Ce travail s'est inscrit dans la thèse à la référence [1], lors d'une collaboration entre Télécom Bretagne, ayant une solide expérience liée à la mise en œuvre de phototraceurs, et Télécom Saint-Étienne, spécialisé dans les laser femtosecondes.

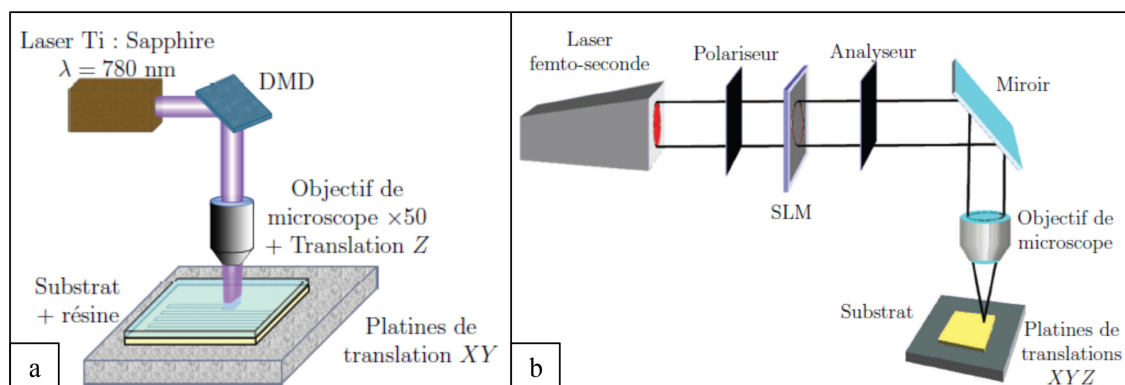


Figure 5.43 – Phototraceurs dédiés à la photopolymérisation par absorption à deux photons (a) avec écran DMD [10] et (b) avec écran SLM [1] fonctionnant à 780 nm

La Figure 5.44 illustrent les premiers résultats obtenus, les motifs polymères construits étant observés au microscope interférométrique. Cette étude de faisabilité a permis de montrer la faisabilité de la polymérisation de l'Ormocomp par absorption à deux photons associée à l'écriture directe massivement parallèle.

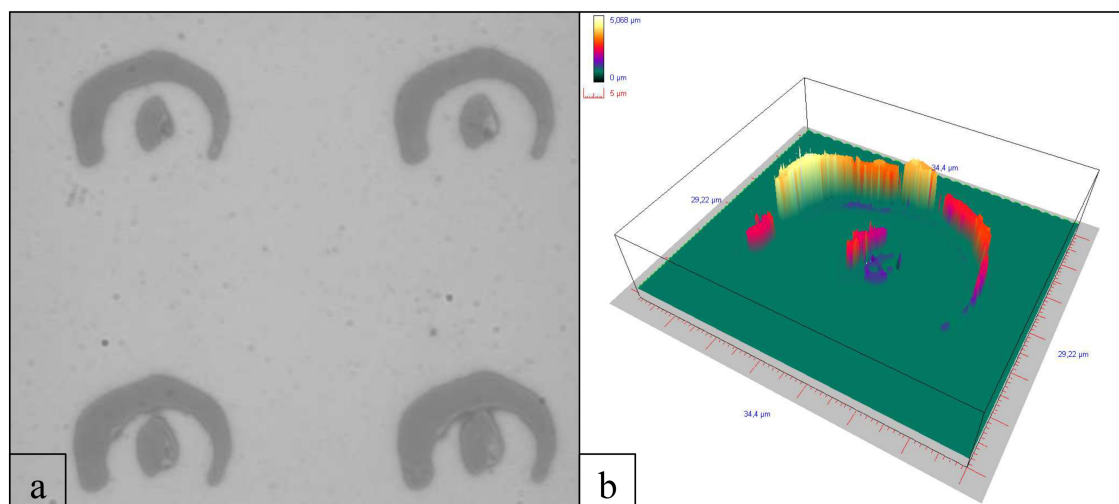


Figure 5.44 – Polymérisation d'une lettre "C" dans l'Ormocomp par photopolymérisation à deux photons parallèles – (a) vue 2D et (b) vue 3D

## Conclusion

Le procédé de fabrication de moulage d'un EOD en photorésine directement vers un matériau sol-gel hybride a été développé, optimisé et appliqué pour la fabrication de composants sur des substrats en verre, silice et silicium, de différentes formes et tailles : 25 mm de diamètre, 5 mm de section... De plus, pour améliorer l'efficacité de diffraction et les performances des EODs réalisés au Chapitre 4, des EODs multiniveaux et à structure épaisse ( $\approx 5 \mu\text{m}$ , ce qui permet à un composant d'être utilisable à deux longueurs d'onde), ont été fabriqués. Ces tests ont montré la faisabilité de la fabrication de ces types d'EODs par moulage et le principe du procédé développé est en cours de transfert vers l'industrie.

Dans le Chapitre 4, le protocole de fabrication a été démontré pour répondre à notre objectif de réaliser des EODs performants, selon un procédé simple, rapide et à bas coût pour le prototypage. En effet, le moule en photorésine ne peut être utilisé que pour créer une copie unique. C'est pourquoi, grâce à ses propriétés performantes d'un point de vue résistance mécanique, l'EOD en Ormocomp peut également servir de moule pour la production de petites séries d'EODs en Ormocomp, en plus d'être utilisé en tant que tel pour remplir la fonction d'EOD. Ce procédé a été démontré et validé sur une série de 10 composants dont les efficacités de diffraction sont optimisés pour la longueur d'onde d'utilisation souhaitée.

Grâce aux performances de ce procédé de moulage, nous avons étendu la technique à d'autres applications, telles qu'aux guides d'onde optiques avec l'utilisation de produits de la famille des ORMOCER<sup>®</sup>s prévus pour ce type de composants. Des essais ont permis de montrer la possibilité de fabriquer des guides moulés sur des substrats en verre, ainsi que sur des circuits électroniques. À terme, ceci devrait permettre de coupler les fonctionnalités des circuits optiques et électroniques sur un même support et de bénéficier ainsi des avantages des deux technologies. Pour cela, nous avons moulé une couche d'ORMOCER<sup>®</sup> contenant des guides optiques sur des circuits électroniques, directement sur des matières plastiques et céramiques sans promoteur d'adhérence. L'étude structurelle par observations microscopiques a permis de valider cette fabrication, reste à mener l'étude fonctionnelle.

Un dernier point abordé dans ce chapitre est l'amélioration de la microstructuration des ORMOCER<sup>®</sup>s d'un point de vue temps de fabrication, avec inscription du motif par écriture directe massivement parallèle, grâce au phototraceur mis en place pour ce type de besoin au laboratoire et fonctionnant à 365 nm. La faisabilité de la polymérisation des ORMOCER<sup>®</sup>s avec cet appareil a été validée. D'autre part, pour améliorer la résolution des motifs inscrits à l'échelle sub-micronique, cette technique a été couplée à la polymérisation par absorption de deux photons, ce qui a fait ses preuves au travers des premiers tests concluants.



## Références bibliographiques

- [1] C. Nassour. *Étude des applications des micro-afficheurs pour le phototraçage massivement parallèle de structures submicroniques*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2012.
- [2] E. Quertemont and R. Chevallier. Multi-order diffractive optical elements for achromatic interconnections at 1.30 microns and 1.55 microns. *Optics communications*, 140 :191–194, 1997.
- [3] Micro Resist Technology. Ormocomp. [http://www.microresist.de/products/ormocers/pdf/pi\\_ormocomp\\_en\\_07062201\\_ls\\_neu.pdf](http://www.microresist.de/products/ormocers/pdf/pi_ormocomp_en_07062201_ls_neu.pdf).
- [4] Micro Resist Technology. Ormostamp. [http://www.microresist.de/images/pdf/ormostamp\\_09012702\\_en\\_ls.pdf](http://www.microresist.de/images/pdf/ormostamp_09012702_en_ls.pdf).
- [5] ProFactor. Anti-sticking layer : BGL-GZ-83. [http://www.profactor.at/fileadmin/01\\_PDF/Produktblaetter/fon/BGL-GZ-83.pdf](http://www.profactor.at/fileadmin/01_PDF/Produktblaetter/fon/BGL-GZ-83.pdf).
- [6] A. Boudrioua. *Optique intégrée - théorie et applications*. Lavoisier, Paris, 2006.
- [7] S. Martellucci and A. N. Chester. *Diffractive Optics and Optical Microsystems*. Plenum Press, 1997.
- [8] A. Hesske, T. Bodendorfer, M. S. Müller, and A. W. Koch. Laser direct writing and mask lithographic produced polymeric integrated optics. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13(9) :1130–1134, 2011.
- [9] Micro Resist Technology. Ormocore and Ormoclad. [http://microchem.com/PDFs\\_MRT/Ormocore%20+%20Ormoclad%20overview.pdf](http://microchem.com/PDFs_MRT/Ormocore%20+%20Ormoclad%20overview.pdf).
- [10] M. Kessels. *Conception, modélisation, développement et application d'un phototraceur massivement parallèle pour l'écriture directe de structures submicroniques*. PhD thesis, Télécom Bretagne, 2006.
- [11] [http://www.perkinelmer.com/N0/PDFS/downloads/dts\\_fx4400.pdf](http://www.perkinelmer.com/N0/PDFS/downloads/dts_fx4400.pdf).
- [12] D. Gindre, A. Boeglin, G. Taupier, O. Crégut, J.-P. Vola, A. Barsella, L. Mager, A. Fort, and K. D. Dorkenoo. Toward submicrometer optical storage through controlled molecular disorder in azo-dye copolymer films. *Journal of the Optical Society of America B*, 24(3) :532–537, 2007.

## Listes des figures et des tableaux

### Figures

5.1	Problème de parallélisme avec l'aligneur de masque lors de la recopie avec des substrats de taille différente . . . . .	200
5.2	Machine à assembler les cellules, utilisée pour réaliser des moulages sur des substrats de taille différente . . . . .	200
5.3	Moulage avec la machine d'assemblage de cellules . . . . .	201
5.4	Exemples de moulage d'Ormocomp sur "petits" substrats en verre . . .	202
5.5	Machine de préformage utilisée pour le dépôt d'Ormocomp . . . . .	203
5.6	(a) Matériau déposé par la machine de préformage et forme obtenue après moulage et (b) photo d'un échantillon contenant 4 carrés . . . . .	203
5.7	Image d'un réseau blazé 16 niveaux à projeter . . . . .	204
5.8	Comparaison entre le profil d'un élément multiniveaux en photorésine et celui de sa copie en Ormocomp . . . . .	205
5.9	Illustration de l'équation ci-dessus . . . . .	206
5.10	Microlentille binaire en photorésine . . . . .	207
5.11	Microlentille binaire en Ormocomp . . . . .	207
5.12	Processus de fabrication de multiples copies en Ormocomp à partir d'un moule en Ormocomp . . . . .	208
5.13	Observation du moule en damier fabriqué en Ormocomp (avant moulage) et visualisation de la prise de mesure des profils de l'original et de ses copies correspondantes . . . . .	210
5.14	Profil de l'original en Ormocomp avant et après chaque moulage dans l'Ormocomp, mesuré grâce au microscope interférométrique . . . . .	210
5.15	Observations de la 1 <sup>ère</sup> copie en Ormocomp et de l'original au microscope interférométrique . . . . .	211
5.16	Profils des 9 copies moulées en Ormocomp à partir d'un même original en Ormocomp . . . . .	212
5.17	Découpage de substrats avec des motifs en Ormocomp au scribe . . . .	213
5.18	Observations des découpages d'Ormocomp au microscope interférométrique (vues de dessus) . . . . .	214
5.19	Sandwich Substrat/PFOTS/Ormocomp/PFOTS/Photorésine/Substrat	216
5.20	Séparation du substrat en verre et de l'Ormocomp . . . . .	216
5.21	Dissolution de la photorésine par l'acétone et décollement de l'Ormocomp au bord . . . . .	217
5.22	Décollement du film avec la pointe du scalpel . . . . .	218
5.23	Décollement du film d'Ormocomp à la main (gauche : prise en main du film, milieu : décollement du film, droite : film d'Ormocomp libre et microstructuré) . . . . .	218
5.24	Film d'Ormocomp sur lentille (vues de dessus et de côté) . . . . .	219
5.25	Principe général de fonctionnement d'un guide d'onde . . . . .	220
5.26	Différentes structures de guides d'onde [7] . . . . .	220
5.27	Pertes optiques de l'Ormocore et l'Ormoclad [9] . . . . .	221
5.28	Spectres en transmission mesurés pour l'Ormocore et l'Ormoclad . . . .	221
5.29	Fraction massique du mélange Ormocore/Ormoclad pour obtenir l'indice de réfraction souhaité [9] . . . . .	222
5.30	Guide en photorésine S1828 obtenu après 1,5 s d'insolation et 2 min de développement . . . . .	223

5.31	Guide en photorésine S1828 obtenu après 1,5 s d'insolation et 2 min + 3 min de développement en plus . . . . .	224
5.32	Guide en photorésine S1828 obtenu après 3,9 s d'insolation et 5 min de développement . . . . .	224
5.33	Validation du procédé de fabrication de guide par moulage de la photorésine dans l'Ormocomp . . . . .	225
5.34	Configurations de guides possibles . . . . .	225
5.35	Schémas de découpage des guides d'onde . . . . .	227
5.36	Guides moulés en ORMOCER® avant découpage . . . . .	227
5.37	Phototraceur DMD massivement parallèle fonctionnant à 365 nm [1] . .	228
5.38	Deux micro-miroirs du DMD pouvant pivoter de $\pm 12^\circ$ selon la diagonale	229
5.39	Spectre de la lampe flash Xénon FX 4400 [11] . . . . .	229
5.40	Insolation de l'Ormocomp avec le phototraceur DMD à 365 nm (hauteur du motif : 230 nm) . . . . .	230
5.41	Énergie d'absorption à un photon (a) et à deux photons (b) . . . . .	231
5.42	Montage pour polymériser par absorption de deux photons . . . . .	231
5.43	Phototraceurs dédiés à la photopolymérisation par absorption à deux photons (a) avec écran DMD [10] et (b) avec écran SLM [1] fonctionnant à 780 nm . . . . .	232
5.44	Polymérisation d'une lettre "C" dans l'Ormocomp par photopolymérisation à deux photons parallèles – (a) vue 2D et (b) vue 3D . . . . .	232

## Tableaux

5.1	Comparaison des hauteurs des motifs entre l'original en photorésine et la copie correspondante en Ormostamp (valeurs données à 10 nm près)	209
5.2	Résultats des mesures des hauteurs des motifs (à 10 nm près) et des efficacités de diffraction à l'ordre 0 de l'original en Ormocomp et de ses copies correspondantes en Ormocomp . . . . .	212





## Conclusion générale

L'objectif aval de la thèse étant la fabrication d'éléments optiques diffractifs (EODs) dans des matériaux performants, selon un procédé simple, rapide et bas coût, pour la production de prototypes et de petites séries, l'étude s'est portée sur la résolution de deux types de problèmes (❶ et ❷). Du point de vue fondamental, le fil conducteur est ici l'utilisation de la lumière en tant qu'outil capable de structurer différents types de matériaux polymères à l'échelle micro- et nanométrique. Ainsi, l'approche générale de cette thèse implique un important travail de caractérisation des échantillons avant et après illumination, tant du point de vue chimique qu'optique.

❶ Le premier travail a porté sur l'optimisation de matériaux photopolymérisables, où le photo-amorceur est un système à trois composants (un colorant et deux co-amorceurs), afin d'y inscrire des réseaux de phase épais par holographie. Outre l'adaptation des formulations aux différentes contraintes optiques liées au mode d'illumination (répartition lumineuse inhomogène à l'échelle du micromètre), ce travail a conduit à une réflexion sur le couplage existant entre la cinétique des réactions de photopolymérisation et celle de formation des réseaux. Ainsi, les systèmes à trois composants, correspondant à une vitesse et un taux de polymérisation plus élevés que ceux à deux composants, donnent naissance à des réseaux de diffraction plus performants. Le système optimal conduit à un réseau créé en moins d'une vingtaine de secondes pour un éclairage de  $25 \text{ mW/cm}^2$ , son rendement de diffraction corrigé étant supérieur à 90% à la fin de l'enregistrement. Lorsque les systèmes considérés ne présentent pas la meilleure efficacité de diffraction à l'ordre 1, une optimisation des paramètres d'enregistrement holographique est nécessaire et il est alors toujours possible d'obtenir des résultats au moins supérieurs à ceux des systèmes à deux composants. Les résultats concluants de ce travail ont fait l'objet d'une publication dans la revue "Photochemical & Photobiological Sciences" et une autre est actuellement en cours de rédaction.

❷ La seconde étude concernait l'utilisation d'un matériau sol-gel hybride commercial : l'Ormocomp de la famille des ORMOCER®s. Il s'agissait de transférer directement le relief inscrit dans une photorésine (MICROPOSIT™ S1800™ G2, anciennement SHIPLEY™) dans le matériau sol-gel hybride par nano-impression assistée par UV, procédé qui ne nécessite pas le passage par un masque en métal. Les performances de l'Ormocomp ont été démontrées en termes de propriétés optiques (meilleure transparence : transmission de 92% dans le visible, valeur supérieure à celle de la photorésine), chimiques (composant final pouvant être nettoyé à l'acétone ou l'isopropanol), mécaniques (meilleures résistance et dureté), thermiques (résistance et stabilité plus élevées) et une tenue satisfaisante aux flux laser puissants (jusqu'à  $5 \text{ kW/cm}^2$  en continu, à 514 nm). En particulier, la présentation de ces travaux à la conférence "EOSMOC 2012" (EOS Manufacturing of Optical Components) a valu le prix de la meilleure communication orale étudiante.

Ce procédé de fabrication par moulage a été développé, mis en place, puis validé au travers de nombreux tests expérimentaux. D'un point de vue pratique, la séparation entre le moule enOrmocomp et la copie en photorésine est effectuée correctement et de façon reproductible, sachant que, lors de cette opération, le film en sol-gel hybride ne se détache pas de son substrat en verre. D'un point de vue structurel, l'analyse des différents reliefs, effectuée par microscopie interférentielle ou à force atomique, a démontré que, lors du processus de moulage, les microstructures créées au niveau de la copie sont fidèles à celles de l'original. D'un point de vue fonctionnel, l'EOD final enOrmocomp présente une efficacité de diffraction à l'ordre 0 inférieure à 1% à la longueur d'onde souhaitée, grâce à une calibration contrôlée de l'EOD initial en photorésine.

Cette méthode de recopie résout le problème d'un point de vue performance du matériau mais offre également d'autres avantages.

- La copie enOrmocomp peut être utilisée comme moule pour faire de multiples copies enOrmocomp. Cette méthode, préconisée par le fournisseur de cette formulation, a déjà fait ses preuves puisqu'il est possible d'effectuer plus de 50 copies identiques à partir d'un même élément. Ce procédé mis en œuvre au cours de notre étude a conduit à la production de 9 copies enOrmocomp, toutes identiques au moule unique enOrmocomp d'un point de vue structurel, les efficacités de diffraction à l'ordre 0 étant également conservées.

- Il est possible de mettre à profit cette technique de recopie d'EODs enOrmocomp sur différents types de substrat (verre, silice ou silicium par exemple), ayant une taille allant de 5 mm à 7 cm de section.

Ces résultats ont ainsi permis à l'entreprise HOLOTETRIX de commercialiser ces EODs enOrmocomp, aussi bien dans le cadre du prototypage que pour la production en petites séries. De plus, ils sont aujourd'hui à la base d'un projet OSEO regroupant Télécom Bretagne, HOLOGRAM INDUSTRIES et HORIBA JOBIN YVON et portant sur l'extension de la technique pour une industrialisation à grande échelle.

Ces méthodes de moulage photorésine/Ormocomp et Ormocomp/Ormocomp ont été mises à profit et exploitées pour étendre les applications dans le domaine de l'optique, telles que la fabrication de guides d'onde, sur des substrats en verre et sur des circuits électroniques. En particulier, ce travail ouvre la voie vers une étude destinée à la réalisation d'un couplage optique/électronique. Cette expérience a prouvé l'adhésion directe de l'Ormocomp sur des matériaux plastiques et céramiques, sans l'utilisation d'un promoteur. Une dernière mise à profit du procédé repose sur la fabrication de films d'Ormocomp qui peuvent ensuite être collés sur diverses surfaces, notamment non planes, telles que sur une lentille. Les travaux sur l'écriture directe de l'Ormocomp au phototraceur à 365 nm, le moulage des guides d'onde et leur couplage avec les circuits électroniques, ainsi que la réalisation de films d'Ormocomp accolés à un élément optique ont été menés dans le cadre d'une première étude de faisabilité. L'adaptation aux cahiers des charges et l'optimisation des procédés seront les sujets de futurs travaux, afin de démontrer leur fonctionnalité.

Du point de vue fondamental et tout en étant situé à la frontière entre la science des matériaux et l'optique physique, ce travail de recherche a permis d'améliorer la connaissance sur la réponse de trois types de matériaux photosensibles différents, tout en conduisant à des performances optiques accrues. Cela se traduit en aval par la maîtrise de matériaux efficaces et pouvant être utilisés en milieu industriel pour fabriquer des composants optiques diffractifs de nouvelles générations.



